内蒙古科技大学学报

2026年**6**月　第**45**卷　第**02**期

目　　次

01　高炉渣基自发泡微晶玻璃的改质与行为调控……张志明　庞俊峰　陈慧,等（103）

02　煤矸石热活化过程中物相演变及其碱浸提硅机理研究……白函奇　王　军　柴轶凡,等（112）

03　脉冲磁场下ZL114A凝固组织演变及冷却速率影响规律研究……刘　涛　白庆伟　王　博（119）

04　NiO与Cr_2O_3掺杂对$CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$系玻璃陶瓷析晶、结构与性能的影响

……李天一　周亚辉　张文静,等（126）

05　稀土对高碳中锰钢铸态组织、性能的影响 ……王　权　齐璘玉宇　李　强,等（134）

06　新型旋流式中间包内钢液混合特性的数值模拟研究 ……王　伟　赫文秀　阮　飞（141）

07　高比例磁铁精矿粉制备烧结矿的工艺优化研究……张作良　孙　野　陈　韧,等（147）

08　同位素取代对水石盐拉曼光谱特征峰的影响 ……赵海文　胡庆成（154）

09　基于地球物理方法精细刻画坝体结构及基底地质构造……杨　晶　周越　唐海燕,等（159）

10　固体电解质Li_3GdCl_6转变温度对离子输运特性影响的研究 ……翟乙筱　冯文珂　宋安宁,等（166）

11　固体氧化物燃料电池铁素体不锈钢连接体的研究进展 ……刘　欢　富晓阳　彭继华（173）

12　新型钴基高温合金成分优化设计 ……孟可可　赵学成　刘　帅（180）

13　新型氢化镁储氢装置吸放氢性能的数值研究 ……朱　蕾　蔺玉博　李永治（186）

14　等离子体改性催化氧化低浓度甲烷燃烧性能……张小霞　金秋彤　房洪彬,等（198）

稿约 …… (封三)

期刊基本参数：ISSN 2095－2295＊CN 15－1357/N＊1982＊q＊14＊102＊zh＊P＊￥12.00＊1000＊14＊2026－06

JOURNAL OF INNER MONGOLIA UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

June, 2026 Vol.45, No.2

CONTENTS

01 Modification and control of blast furnace slag-based self-foaming glass-ceramic
……*ZHANG Zhiming PANG Junfeng CHEN Hui, et al*（103）

02 Study on the phase evolution of coal gangue during thermal activation and the mechanism of alkali leaching of silicon ……*BAI Hanqi WANG Jun CHAI Yifan, et al*（112）

03 Study on the Evolution of Solidification Microstructure of ZL114A Alloy under Pulsed Magnetic Field and the Influence Mechanism of Cooling Rate ……*LIU Tao BAI Qingwei WANG Bo*（119）

04 Effect of NiO and Cr_2O_3 doping on the Crystallization, structure and properties of $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics ……*LI Tianyi ZHOU Yahui ZHANG Wenjing, et al*（126）

05 The effect of rare earth elements on the as cast microstructure and properties of high carbon medium manganese steel ……*WANG Quan QI Linyuyu LI Qiang, et al*（134）

06 The numerical simulation of molten steel mixing characteristics in the new swirl tundish
……*WANG Wei HE Wenxiu RUAN Fei*（141）

07 Research on process optimization for preparation of sinter with high proportion of magnetite concentrate
……*ZHANG Zuoliang SUN Ye CHEN Ren, et al*（147）

08 The influence of isotope substitution on the characteristic peaks of Raman spectra of hydrohalite
……*ZHAO Haiwen HU Qingcheng*（154）

09 Based on geophysical methods, the dam structure and basement geological structure are described in detail
……*YANG Jing ZHOU Yue TANG Haiyan, et al*（159）

10 Study on the influence of transition temperature on ion Transport properties of solid electrolyte Li_3GdCl_6
……*ZHAI Yixiao FENG Wenke SONG Anning, et al*（166）

11 Research Progress on Ferritic Stainless Steel Connectors for Solid Oxide Fuel Cells
……*LIU Huan FU Xiaoyang PENG Jihua*（173）

12 Optimization design of new cobalt based high-temperature alloy composition
……*MENG Keke ZHAO Xuecheng LIU Shuai*（180）

13 Numerical study on hydrogen absorption and desorption performance of novel magnesium hydride solid-state hydrogen storage device ……*ZHU Lei LIN Yubo LI Yongzhi*（186）

14 Combustion performance of plasma modified catalytic oxidation of low concentration methane
……*ZHANG Xiaoxia JIN Qiutong FANG Hongbin, et al*（198）

高炉渣基自发泡微晶玻璃的改质与行为调控*

张志明[1],庞俊峰[1],陈慧[1],王锐[2],赵伟[2],国宏伟[2],王艺慈[3],李若斌[2],朱家辉[3]
(1.包钢集团冶金渣综合利用开发有限责任公司,内蒙古 包头 014010;2.苏州大学沙钢钢铁学院,江苏 苏州 215100;3.内蒙古科技大学 稀土产业学院,内蒙古 包头 014010)

摘 要:以高炉渣、长石和废玻璃为原料,KOH为改质剂,采用烧结法制备改质自发泡微晶玻璃。研究KOH添加量和烧结制度对改质自发泡微晶玻璃的析晶特性和微观结构的影响,并对其吸水率和耐酸碱侵蚀性能进行测试。结果表明:KOH的加入有效调控了高炉渣微晶玻璃的自发泡行为,孔隙分布得到了显著改善;自发泡微晶玻璃主要为钙长石和透辉石相,KOH的增多有利于透辉石的成核与生长,当KOH添加量质量分数超过3.5%时,钙镁黄长石出现;KOH有利于微观孔隙尺寸的减小和分布均匀;改质自发泡微晶玻璃能够在多种烧结制度下维持良好的吸水率和耐酸碱侵蚀性能。研究设计的改质自发泡微晶玻璃有利于高炉渣基微晶玻璃的工业化应用,对固废资源循环经济的发展具有重要意义。

关键词:高炉渣; 发泡微晶玻璃; 自发泡; 成分改质; 性能
中图分类号:TF09 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)02-0103-09 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.02.001

Modification and control of blast furnace slag-based self-foaming glass-ceramic

ZHANG Zhiming[1], PANG Junfeng[1], CHEN Hui[1], WANG Rui[2], ZHAO Wei[2], GUO Hongwei[2], WANG Yici[3], LI Ruobin[2] , ZHU Jiahui[3]
(1. Baotou Steel Group Metallurgical Slag Comprehensive Utilization Development Co., Ltd., Baotou 014010, China; 2. School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215100, China; 3. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Self-foaming glass-ceramic was sintered from blast furnace slag (BFS), feldspar, and waste glass (WG) with the addition of modifying agent (KOH). The crystallization characteristics and microstructure of self-foaming glass-ceramic was characterized. Furthermore, the water absorption, as well as acid and alkali resistance of self-foaming glass-ceramic were tested. The results showed that the addition of KOH effectively regulated the self-foaming behavior of BFS-based glass-ceramic, leading to a significant improvement in pore distribution. The primary crystalline phases identified in self-foaming glass-ceramic was anorthite and diopside. An increase in the KOH content promoted the nucleation and growth of diopside, and when the amount of KOH exceeded 3.5 wt.%, the akermanite was observed. Additionally, the KOH reduced the size of the micropores and promoted a more uniform pore distribution. The modified self-foaming glass-ceramic exhibited favorable water absorption and resistance to acid and alkali corrosion across various sintering systems.

* **基金项目:**国家自然科学基金(52464041);内蒙古自治区教育厅冶金工程一流学科科研专项项目(YLXKZX-NKD-041);内蒙古自治区科技计划项目(2025YFDZ0019)。
作者简介:张志明,男,高级技术主管。
通讯作者:赵伟,男,副教授,E-mail:zhaowei0312@suda.edu.cn
收稿日期:2025-12-25

The findings suggest that the modified self-foaming glass-ceramic is promising for industrial applications, with significant potential for advancing the circular economy through the valorization of solid waste resources.

Key words: blast furnace slag; glass-ceramic; self-foaming; composition modification; property

高炉渣是钢铁生产的主要固废,年产量巨大,其资源化利用是实现绿色发展的关键。发泡微晶玻璃因其优异性能成为重要利用途径,但烧结过程中的自发泡问题易导致材料形成有害孔隙,恶化性能[1]。为此,本研究以高炉渣、长石和废玻璃为原料,引入KOH作为改质剂,采用烧结法制备微晶玻璃。首先系统研究了KOH添加量对材料孔隙结构、物相组成、微观结构及基团运动的影响[2]。在此基础上,进一步探究了烧结温度、升温速率与保温时间等关键工艺参数对改质后微晶玻璃性能的调控规律。本研究旨在通过成分与工艺优化,抑制自发泡,提升高炉渣基微晶玻璃的产品性能,为固废高值化利用与循环经济发展提供技术支持[3]。

1 研究方法

1.1 实验原料

实验所用主要原料包括高炉渣(Blast Furnace Slag,简称B),长石(Feldspar,简称F)和废玻璃(Waste Glass,简称W)。高炉渣的主要化学成分为CaO、SiO_2、Al_2O_3和MgO,其质量百分数分别为37.83 %、29.98 %、17.37 %和9.36 %,值得注意的是SO_3的含量较高,质量百分数已达2.48 %。长石的主要化学成分为SiO_2和Al_2O_3,质量百分数分别为73.15 %和14.32 %,废玻璃的主要化学成分为SiO_2和Na_2O,质量百分数分别为71.83 %和13.17 %。

实验所用高炉渣X射线衍射图谱如图1(a)所示,可见的钙镁黄长石($Ca_2MgSi_2O_7$,PDF#74-0990)衍射峰和非晶"馒头峰"。长石的X射线衍射图谱如图1(b)所示,主要为石英(SiO_2,PDF#85-0865)和钠长石($NaAlSi_3O_8$,PDF#89-6427)。废玻璃X射线衍射图谱如图1(c)所示,为典型的非晶"馒头峰"。

1.2 实验方法

本研究基于已有的工作基础[4],以高炉渣、长石和废玻璃为主要原料,以硼酸为助熔剂,KOH为改

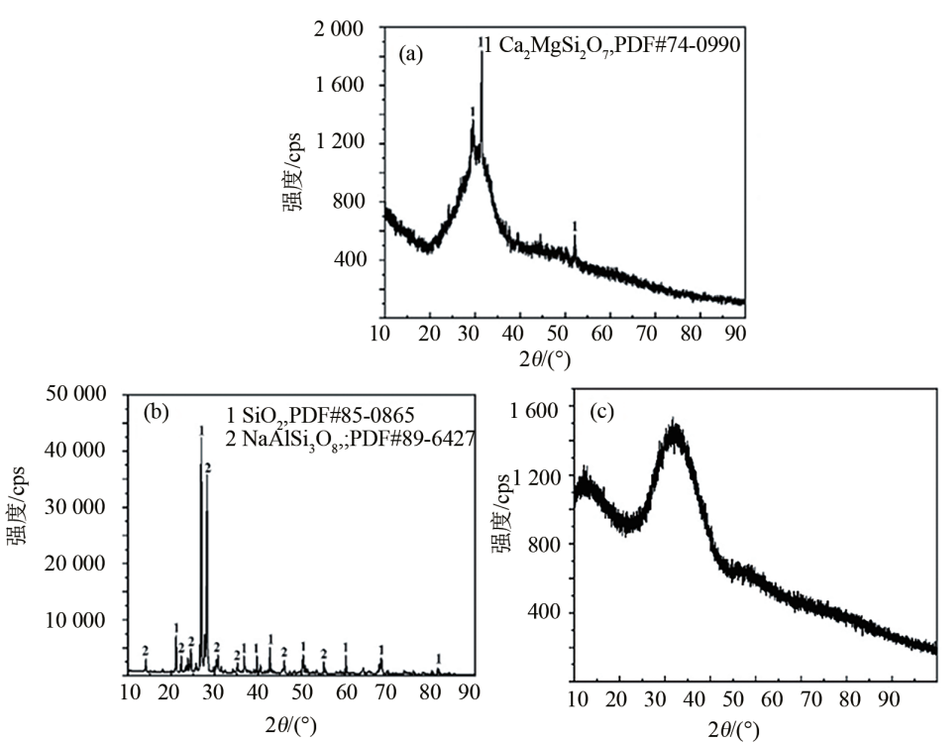


图1 原料X射线衍射图

Fig.1 Raw material X-ray diffraction pattern

(a)高炉渣;(b)长石;(c)废玻璃。

质剂，采用烧结法制备性能优良的高炉渣改质自发泡微晶玻璃。

首先，将所用高炉渣、长石和废玻璃分别利用颚式破碎机进行破碎，按表2所示的比例称量并加入一定量的硼酸（简称BE）和KOH（分析纯粉末），其中KOH作为改质剂可以以固态粉末形式与其他原料（高炉渣、长石、废玻璃、硼酸）一起加入行星式球磨机中进行干法混合。配置完成后的混合料在行星式球磨机中混合15 min得到均匀的混合料（原料粒度≤ 75 μm），将混合料放入刚玉坩埚内，并置于高温马弗炉中，在1 500 ℃下保温2 h。

待充分熔融后，将高温熔体水淬以得到母玻璃。所得母玻璃首先采用行星式球磨机球墨，球料比为3∶1，转速为300 rpm，磨球为氧化锆材质，混合15 min，确保原料粒度≤ 75 μm。其次进行筛分和压制，其中压制压力设置为30 MPa，以保证生坯具有一定的初始强度和均匀密度，有利于后续烧结过程中气体释放与孔隙控制的稳定性。最后压制成型后得到直径为30 mm，高为15 mm的圆柱生胚[5]。将生胚放置在马弗炉中于1 140 ℃下烧制，加热速率为10 ℃/min，保温时间为90 min，具体制备流程如图2所示。

表2 原料配比

Table 2 Raw material proportions

案例	B	F	W	BE	KOH
G0.0	60	30	10	5	0.0
G0.5	60	30	10	5	0.5
G1.5	60	30	10	5	1.5
G2.5	60	30	10	5	2.5
G3.5	60	30	10	5	3.5
G4.5	60	30	10	5	4.5

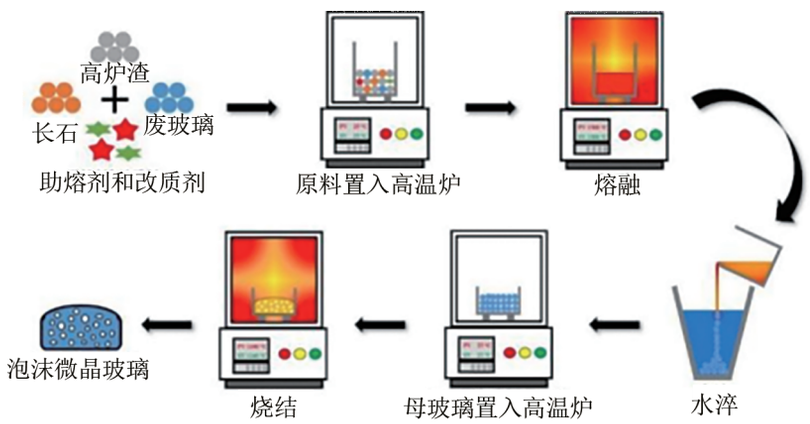


图2 自发泡微晶玻璃制备流程

Fig.2 Preparation process of self-foaming glass-ceramics

1.3 分析测试方法

1）X射线衍射分析（X-Ray Diffraction，XRD）。本研究原料及自发泡微晶玻璃的物相组成和晶体结构均通过日本Rigaku公司的Ultima Ⅳ型X射线衍射仪（XRD，Cu靶，Cu Kα波长为0.154 nm，粒度≤ 75 μm，扫描速度为20 °/min，范围为2θ= 10°~90°，步长为0.02°）进行分析和表征。

2）扫描电子显微分析（Scanning Electron Microscope，SEM）与能谱分析（Energy Dispersive Spectrometer，EDS）。采用日本Hitachi公司的型号SU 5000扫描电镜对自发泡微晶玻璃的微观结构进行观察，并结合Oxford的X-MAX-20 X射线能谱仪确定元素分布和物相。

3）傅里叶变换红外吸收光谱（Fourier Transform Infrared Spectroscopy，FTIR）。采用德国Bruker公司的VERTEX70型傅里叶变换红外吸收光谱（KBr压片，测试范围为400 cm^{-1}~1 600 cm^{-1}）对自发泡微晶玻璃各官能团的运动状态进行分析。

4）拉曼光谱（Raman Spectroscopy）。采用英国Renishaw公司的RM2000型光谱仪（氩离子激光器波长为514.5 nm，测试范围为100 cm^{-1} ~ 1 600 cm^{-1}）对自发泡微晶玻璃的硅氧网络等进行分析。

5)吸水率。自发泡微晶玻璃的吸水率按照《GB/T 9966.3—2020 天然石材试验方法》的标准要求进行测量。

6)密度。自发泡微晶玻璃的体积密度同样按照《GB/T 9966.3—2020 天然石材试验方法》的标准要求进行测量。将吸水率测试中的水饱和试样置于金属网篮中,并与试样一起没入去离子水中,并去除附着在金属网篮和试样上的气泡,称取金属网篮和试样在水中的总质量,再单独称取同一位置的金属网篮重量,2次测量的差值记为m_2,按式(1)计算体积密度:

$$\rho_b = \frac{m_0}{m_1 - m_2} \times \rho_w. \quad (1)$$

式中:m为质量,kg;ρ为密度,kg/cm^3。

2 结果与讨论

2.1 KOH添加量对自发泡微晶玻璃的影响

KOH不同添加量的母玻璃XRD如图3所示。所有母玻璃的XRD均呈现典型的非晶"馒头峰",表明经过充分的高温熔融和水淬后,母玻璃中基本为非晶相,几乎不存在晶体[6]。

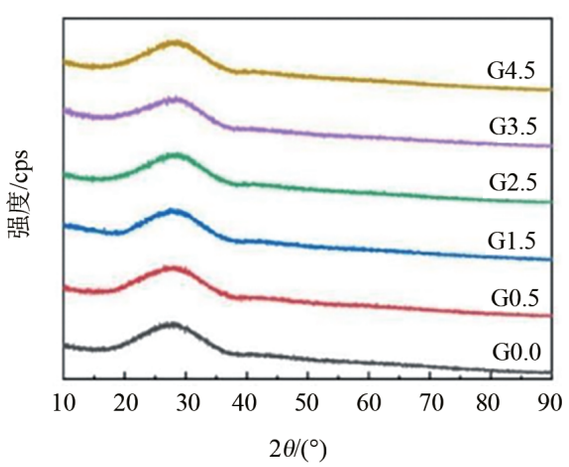


图3 不同KOH添加量的母玻璃X射线衍射图

Fig.3 X-Ray diffraction patterns of parent glass with different KOH additions

KOH不同添加量的自发泡微晶玻璃的宏观形貌如图4所示。KOH的加入明显改善了自发泡微晶玻璃的表面质量,且随着KOH添加量的进一步增多,自发泡微晶玻璃表面的光滑程度进一步改善,表面颜色也由灰白色向沙色转变。

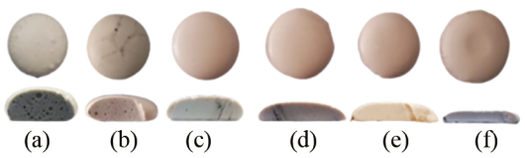


图4 不同KOH添加量的自发泡微晶玻璃的宏观形貌

Fig. 4 Macroscopic morphology of self-foaming glass-ceramics with different KOH additions

KOH添加质量百分数增加到2.5%后,自发泡微晶玻璃的表面质量逐渐趋于稳定,表面颜色逐渐加深。当KOH添加质量百分数达到4.5 %时,自发泡微晶玻璃的中心出现一小片下凹。通过观察自发泡微晶玻璃的横截断面,可以发现KOH的加入显著改善了自发泡微晶玻璃的发泡情况[7]。不添加KOH时,自发泡微晶玻璃的气孔均匀性较差,存在些许大尺寸气孔,引入KOH后气孔尺寸有所减小。当KOH添加质量百分数达到1.5 %时,自发泡微晶玻璃基本不存在明显的宏观气孔,仅存在极个别的小气孔。当KOH添加量继续增加时,微晶玻璃的横截断面仍然观察不到明显的宏观气孔。自发泡微晶玻璃的XRD如图5所示。未添加KOH时,自发泡微晶玻璃仅存在钙长石(Ca($Al_2Si_2O_8$),PDF#89-1462)和透辉石($CaMgSi_2O_6$,PDF#78-1390)2种晶相。引入KOH后,自发泡微晶玻璃中钙长石的衍射峰强度减弱,透辉石的衍射峰强度些许增强。当KOH添加质量百分数达到1.5 %时,钙长石的衍射峰强度持续减弱,透辉石的衍射峰强度持续增强。当KOH添加质量百分数进一步增加到2.5 %时,钙长石和透辉石的衍射峰强度变化不明显。

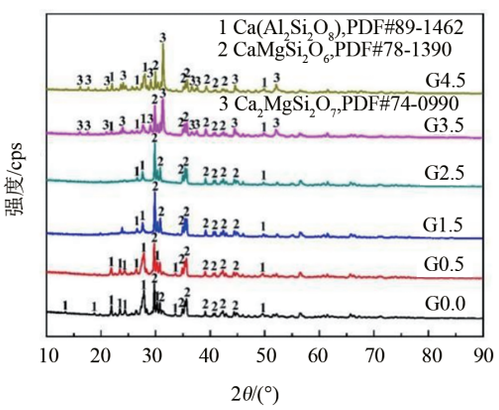


图5 不同KOH添加量的自发泡微晶玻璃X射线衍射图

Fig. 5 X-Ray diffraction patterns of self-foaming glass-ceramics with different KOH additions

而当KOH添加质量百分数增加到3.5 %时，钙镁黄长石（$Ca_2MgSi_2O_7$，PDF#74-0990）大量析出，自发泡微晶玻璃的主晶相发生改变，钙长石和透辉石的衍射峰强度明显减弱。KOH添加质量百分数达到4.5 %时，钙镁黄长石的衍射峰增强，透辉石衍射峰再次减弱，而钙长石衍射峰反而增强。自发泡微晶玻璃的晶相显著影响其物理化学性能，普遍来说，透辉石微晶玻璃表现出更优异的性能[8-9]。

KOH不同添加量的自发泡微晶玻璃的微观形貌如图6所示。未添加KOH时，自发泡微晶玻璃存在较大尺寸的微观气孔和一定数量的烧结缩孔。引入KOH后，微观气孔的尺寸明显减少，且随着KOH添加质量百分数的增多，微观气孔的尺寸进一步缩小。当KOH添加量为4.5 %时，自发泡微晶玻璃仅存在少量的微观气孔和烧结缩孔。自发泡微晶玻璃中晶体的微观形貌如图7所示。图7中①处为玻璃基体，除主要的O、Si、Al、Ca和Mg外，还包含较高K和Na等，②点处黯淡的长条状晶粒应为钙长石，③点处明亮的短粗状晶粒对应为透辉石，④点处板块状的晶粒应为钙镁黄长石。样品G0.0、

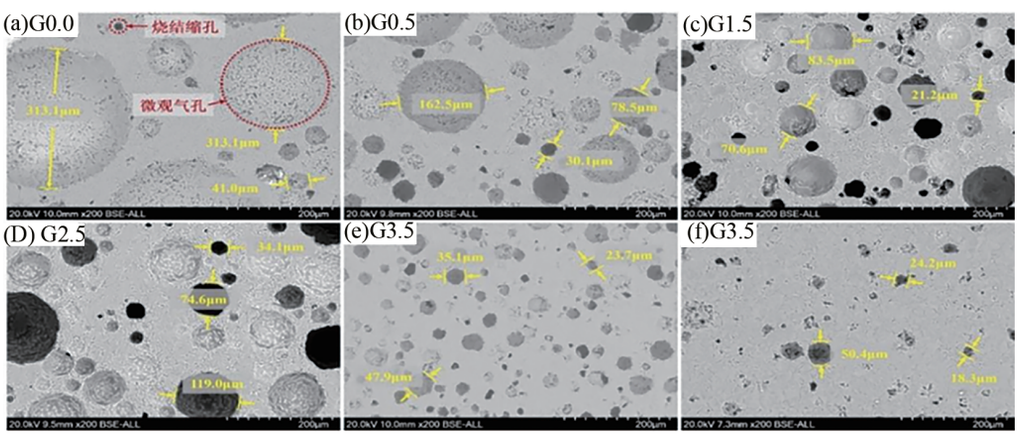
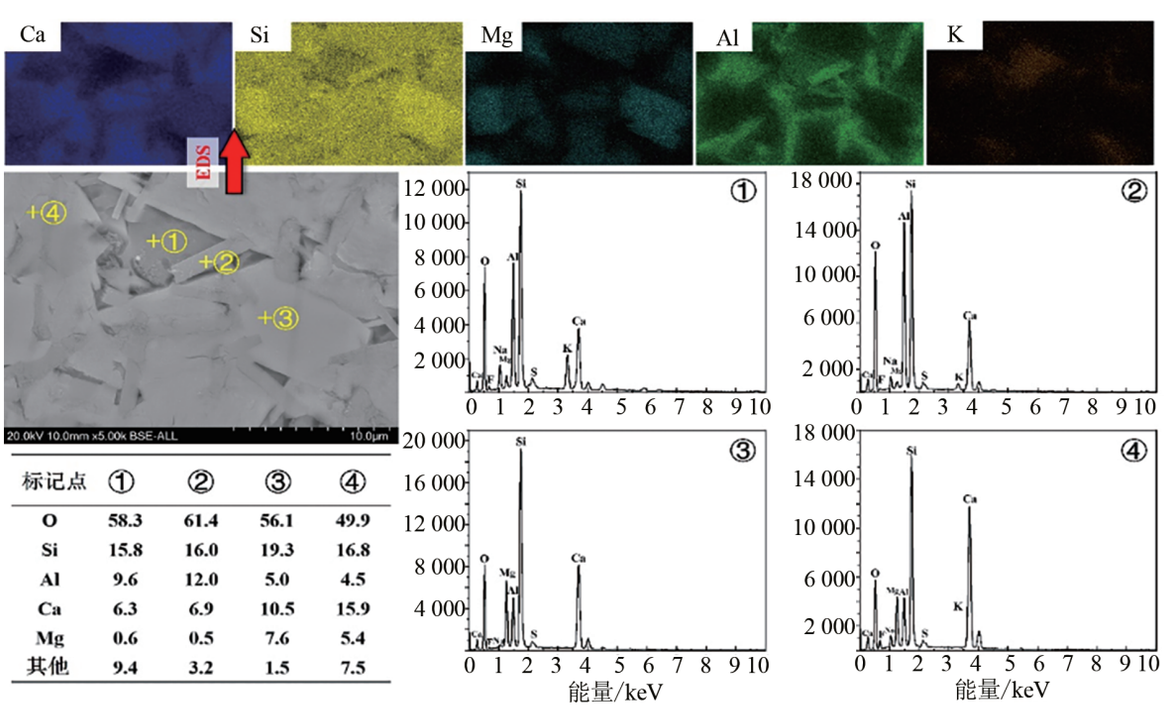


图6 不同KOH添加量的自发泡微晶玻璃微观形貌

Fig.6 Microscopic morphology of self-foaming glass-ceramics with different KOH additions



标记点	①	②	③	④
O	58.3	61.4	56.1	49.9
Si	15.8	16.0	19.3	16.8
Al	9.6	12.0	5.0	4.5
Ca	6.3	6.9	10.5	15.9
Mg	0.6	0.5	7.6	5.4
其他	9.4	3.2	1.5	7.5

图7 晶体的微观形貌

Fig.7 Microscopic morphology of crystals

G0.5、G1.5和G2.5仅存在钙长石和透辉石2种晶体，而样品G3.5和G4.5则存在钙长石、透辉石和钙镁黄长石3种晶体[10]。

图8所示为KOH不同添加量的晶体分布情况。未添加KOH或KOH添加量较低时，自发泡微晶玻璃仅存在钙长石和透辉石。

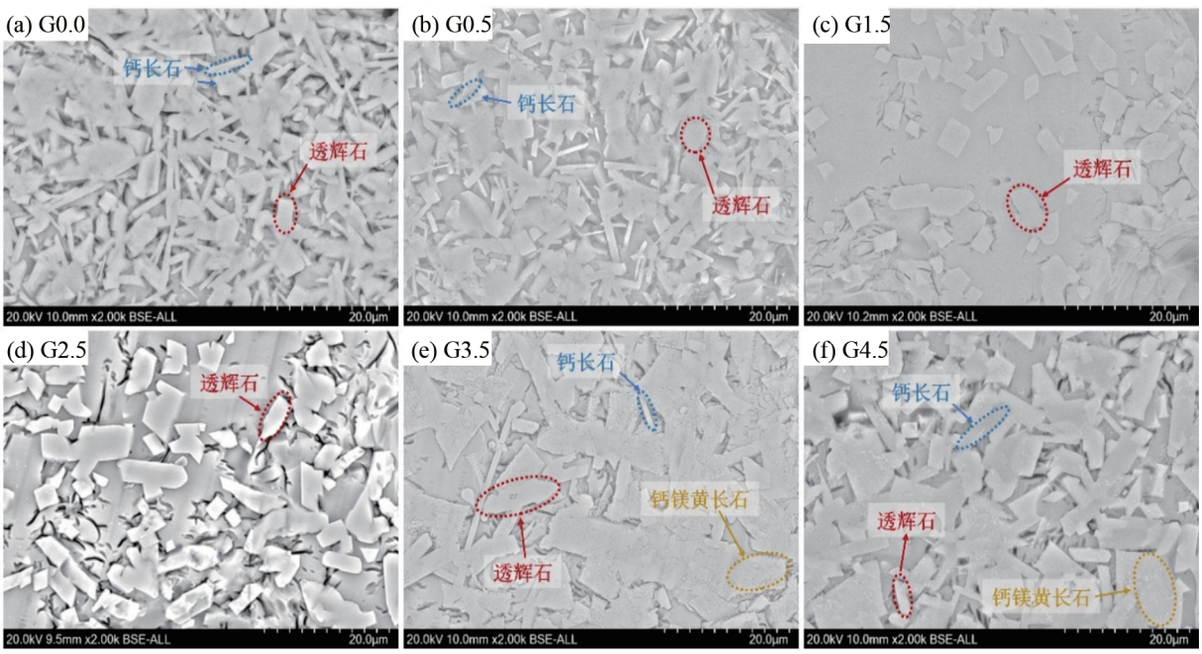


图8 不同KOH添加量的自发泡微晶玻璃微观形貌和晶体分布

Fig.8 Microscopic morphology and crystal distribution of self-foaming glass-ceramics with different KOH additions

随着KOH添加量的增加，钙长石的析出受到了抑制，其晶体数目大幅度减少，透辉石的析出得到增强，其晶粒尺寸显著增大。当KOH添加质量百分数为1.5 %和2.5 %时，仅存在少量的钙长石，自发泡微晶玻璃基本上仅存在透辉石相。而当KOH添加量的进一步增加时，晶体分布再次发生变化，板块状的钙镁黄长石大量析出，并且相较于KOH添加质量百分数为1.5 %和2.5 %时，钙长石析出增多，而透辉石的析出受到了抑制。自发泡微晶玻璃中的钙镁黄长石、透辉石和钙长石彼此交织生长[11]。

总体来说KOH的K^+作为碱金属离子，可降低玻璃熔体粘度，促进气体在熔体中的扩散与逸出，从而减少大孔形成。同时高炉渣中含有的SO_3等成分在高温下可分解产生气体(如SO_2)。KOH可通过碱性环境促进气体释放反应的进行。相关研究表明[12]，适度碱性添加剂的引入可显著改善发泡陶瓷的孔隙均匀性。

2.2 热处理制度对改质自发泡微晶玻璃影响

改质剂KOH适宜添加质量百分数为2.5 %，以此为基础探究热处理制度对改质自发泡微晶玻璃的影响。如图9所示，改质自发泡微晶玻璃在不同烧结温度、升温速率和保温时间下的宏观形貌。不同热处理制度下的改质自发泡微晶玻璃均呈现良好的表面质量，存在明显的“釉质”，光滑且均匀[13]。

如图9(a)所示，随着烧结温度的升高，改质自发泡微晶玻璃摊平程度更高，表面由浅沙色向深沙色转变，改质自发泡微晶玻璃的横截断面均无大量的宏观孔隙，1 120 ℃和1 130 ℃下烧结的改质自发泡微晶玻璃仅存在少数小尺寸气孔，1 150 ℃下烧结的改质自发泡微晶玻璃的表层存在一层微小气孔。

图9(b)所示为改质自发泡微晶玻璃在不同升温速率下的宏观形貌，改质自发泡微晶玻璃在15 ℃/min和20 ℃/min的升温速率下存在少量的小尺寸宏观气孔。改质自发泡微晶玻璃仅在保温150 min的条件下存在少量小尺寸气孔，如图9(c)所示。改质后的微晶玻璃在多种热处理制度下均呈现良好的质量，具备较好的稳定性，适宜实际生产工艺[14]。

改质自发泡微晶玻璃的X射线衍射数据如图10所示。改质自发泡微晶玻璃的主晶相稳定，不随热处理制度的变化而变化，均为透辉石。透辉石沿($\bar{2}21$)晶面的衍射峰强度最强，改质自发泡微晶玻璃还存在微弱的钙长石衍射峰，其沿($\bar{2}04$)晶面的衍射峰强度最大[15]。

如图10(a)所示，随着温度的升高，透辉石较为稳定，而当温度升至1 130 ℃时，钙长石沿晶面($\bar{1}\bar{1}4$)和($\bar{2}20$)的衍射峰消失，说明沿该取向的晶体存在一定程度的分解。由图10(b)可知，改质自发泡微晶玻璃的物相组成受到升温速率的影响较小，透辉石和钙长石均能在不同升温速率下稳定存在[16]。

而随着保温时间的延长，沿($\bar{2}21$)晶面的透辉石衍射峰先增强后减弱，当保温时间由30 min延长至60 min和90 min时其强度分别提升了7.2 %和11.5 %，而当保温时间为120 min时，其强度仅为30 min时的102.8 %，当保温时间延长至150 min时，其强度降低了4.0 %。保温时间的延长有利于透辉石晶体的充分生长，但过长的保温时间有可能会造成部分晶体的分解[17]。

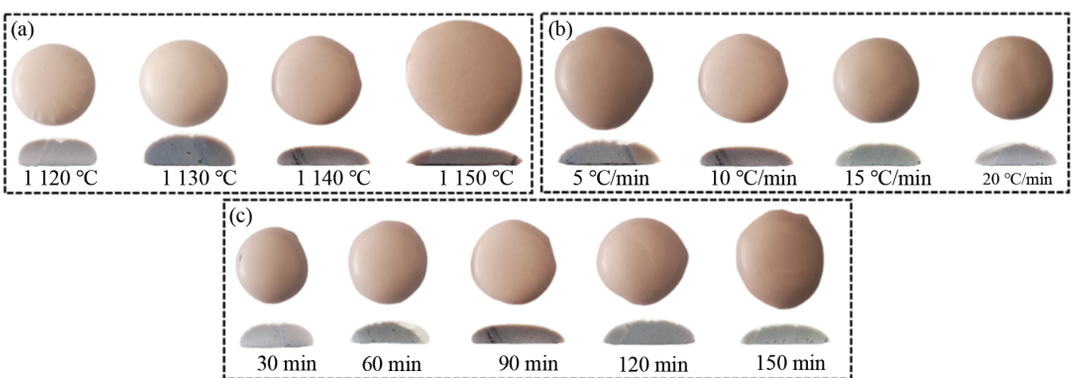


图9 不同烧结制度下自发泡微晶玻璃的宏观形貌

Fig.9 Macroscopic morphology of self-foaming glass-ceramics under different sintering regimes

(a)不同烧结温度(升温速率：10 ℃/min，保温时间：90 min)；(b)不同升温速率(烧结温度：1 140 ℃，保温时间：90 min)；(c)不同保温时间(烧结温度：1 140 ℃，升温速率：10 ℃/min)。

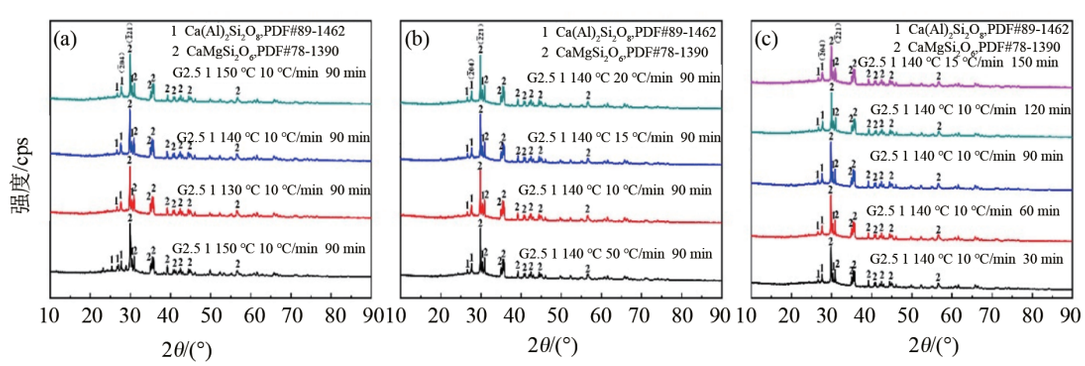


图10 不同烧结制度下自发泡微晶玻璃的X射线衍射图

Fig.10 X-Ray diffraction patterns of self-foaming glass-ceramics under different sintering regimes

(a)不同烧结温度(升温速率：10 ℃/min，保温时间：90 min)；(b)不同升温速率(烧结温度：1 140 ℃，保温时间：90 min)；(c)不同保温时间(烧结温度：1 140 ℃，升温速率：10 ℃/min)。

2.3 改质自发泡微晶玻璃的性能分析

图11所示分别为不同KOH添加量、不同烧结温度、不同升温速率和不同保温时间下改质自发泡微晶玻璃的性能。改质自发泡微晶玻璃大部分都具备较低的吸水率和良好的抗碱侵蚀性能，密度普遍小于2.5 g/cm^3，少数改质自发泡微晶玻璃表现出较好的抗酸侵蚀性能。

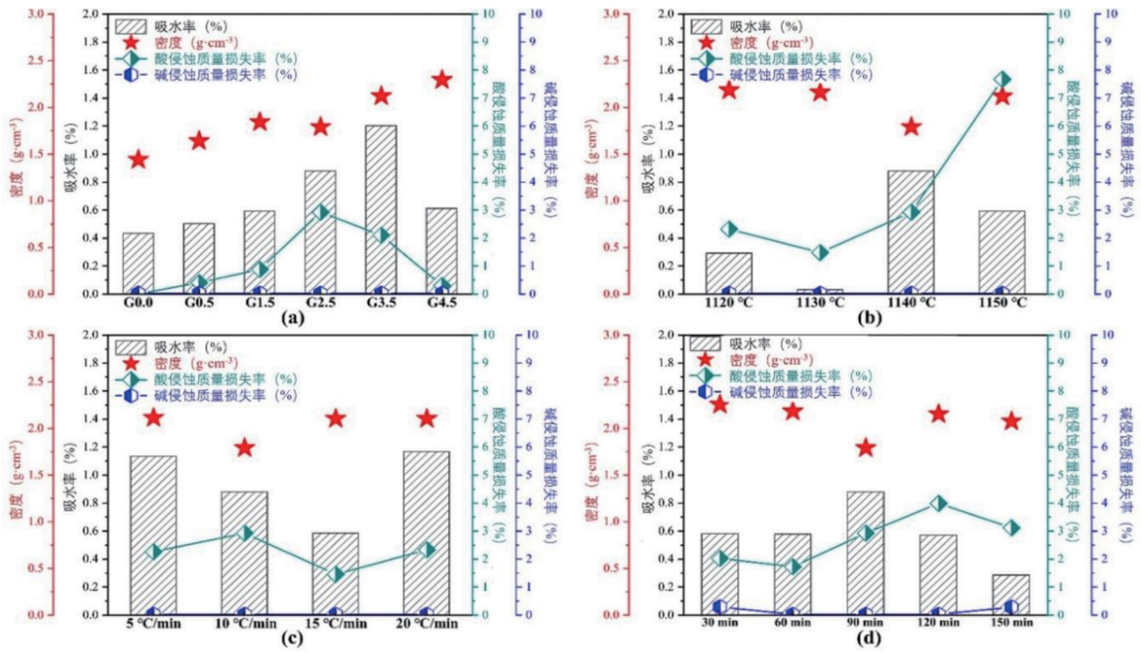


图11 改质自发泡微晶玻璃的性能

Fig.11 Properties of modified self-foaming glass-ceramics

(a)不同KOH添加量(烧结温度:1140 ℃,升温速率:10 ℃/min,保温时间:90 min);(b)不同烧结温度(升温速率:10 ℃/min,保温时间:90 min);(c)不同升温速率(烧结温度:1 140 ℃,保温时间:90 min);(d)不同保温时间(烧结温度:1 140 ℃,升温速率:10 ℃/min)。

3 结论

1)通过添加KOH改质剂,对高炉渣自发泡微晶玻璃的发泡行为进行调控,显著减小微晶玻璃的孔隙尺寸,改善了气孔分布。改质自发泡微晶玻璃主要为钙长石和透辉石相,KOH添加量的增多有利于透辉石的成核与生长,而当KOH添加质量百分数超过3.5 %时,钙镁黄长石出现。

2)综合考虑气孔分布、性能和能耗成本等方面因素,KOH改质剂适宜添加质量百分数应为2.5 %,且改质自发泡微晶玻璃在多种烧结温度、升温速率和保温时间下都维持良好的吸水率和耐酸碱侵蚀性能,其工业化应用优势显著。适宜烧结温度为1 130 ℃,升温速率为15 ℃/min,保温时间60 min。

参考文献:

[1] ZHAO M, CUI W Z, LIU Z C, et al. Effect of Bi_2O_3 on the ZnVMnCoTiO based varistor ceramic sintered at 800 °C[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32: 19724.

[2] LI M J, ZHENG F, XIAO Y L, et al. Utilization of residual heat to prepare high performance foamed glass-ceramic from blast furnace slag and its reinforce mechanism[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 156: 391.

[3] 赵鸣,姜婴,陈华,等.玻璃陶瓷增韧研究进展[J].中国陶瓷,2020,56(04): 1.

[4] DENG S C, Li C R, GUO H W, et al. Crystallization characteristics, microstructural evolution, and cr migration mechanism of glass-ceramics synthesized entirely from low-carbon ferrochromium slag and waste glass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 445: 130621.

[5] SINGH N B, MIDDENDORF B. Geopolymers as an alternative to portland cement: an overview [J]. Construction and Building Materials, 2020, 237: 117455.

[6] 李宇,伊耀东,陈奎元,等.冶金熔渣混合制备微晶玻璃的组成及性能优化[J].工程科学学报,2019,4(10): 1288.

[7] 杨金成,李宇,杨天,等.不同改质剂对硅锰渣微晶玻璃析晶性能调控的比较[J].工程科学学报,2023,45(11):1918.

[8] FAN Y F, HE F , LI Z J, et al. Sintering mechanism, structure and crystallization of $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics from blast furnace slag [J]. Ceramics-Silikaty, 2021, 65: 334.

[9] 吴春丽,杨健,卜金彪,等.晶化温度对不锈钢渣微晶玻璃析晶及性能影响[J].硅酸盐通报.2015, 34(06): 1638.

[10] 王新翔,王艺慈,王晨,等.铬铁矿对高炉渣制备微晶铸石晶化行为及理化性能的影响[J].硅酸盐通报.2023,42(07):2497.

[11] MASI G L, TUGNOLI A, BIGNOZZI M C. Lightweight alkali activated composites by direct foaming based on ceramic tile waste and fly ash[J]. Ceramics International, 2024, 50(24): 55410.

[12] ZHU J H,WANG Y C,ZHAO W, et al. Co-melting mechanism of foam ceramics prepared using blast furnace slag and multiple solid wastes[J].Ceramics International,2025,51(23):39511.

[13] 李海燕,张蕾华,李富松,等.利用粉煤灰和高炉渣制备发泡陶瓷材料[J].矿产综合利用,2024,45(5):161.

[14] 王治飞,储英健,李宇,等.利用窑渣、尾泥和粉煤灰协同制备陶瓷的烧成机理[J].冶金能源,2023,42(2):44.

[15] 张留生,许小静,冯亚腾.陶土原料的特性分析与应用研究[J].佛山陶瓷,2022,32(07):19.

[16] 周明凯,彭丽芬,王怀德,等.氧化铁和发泡剂对煤矸石闭孔发泡陶瓷的性能影响[J].中国陶瓷.2015,51(2):77.

[17] ZHAO Y X, DING X, ZHOU Y M, et al. Influence of the foaming process on the pore structure and properties of fly ash-based foamed ceramics[J]. Ceramics International, 2025, 51(11): 14398.

(责任编辑:张利萍)

煤矸石热活化过程中物相演变及其碱浸提硅机理研究*

白函奇[1],王军[1],柴轶凡[1,2,3],王艺慈[1,2],罗果萍[1,2],金永丽[1,2],宋巍[1],邢金鑫[1,2,3†]
(1.内蒙古科技大学 稀土产业学院,内蒙古 包头 014010;2.轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室,内蒙古 包头 014010;3.内蒙古自治区高等学校碳中和工程研究中心 内蒙古 包头 014010)

摘 要:以煤矸石为原料,系统探讨了热活化过程中物相演变规律及其对碱浸提硅机理的影响.采用TG-DSC、XRD及FTIR对原料及热活化产物进行表征。结果表明,升温过程中高岭石脱羟基转变为无定形偏高岭石,温度在900 ℃以上逐步结晶生成莫来石;800 ℃保温45 min后矿物结构变化趋于平缓。碱浸实验表明,800 ℃保温60 min为最佳工艺,硅浸出率可达82%。热活化破坏桥氧键、形成疏松孔隙与大量活性位点,削弱硅氧网络稳定性,促进硅组分在碱液中溶出,为煤矸石硅资源高值化利用提供理论依据。

关键词:煤矸石;高岭石;热活化;Si;碱浸
中图分类号:TD758 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)03-0112-07 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.002

Study on the phase evolution of coal gangue during thermal activation and the mechanism of alkali leaching of silicon

BAI Hanqi[1], WANG Jun[1], CHAI Yifan[1,2,3], WANG Yici[1,2],
LUO Guoping[1,2], JIN Yongli[1,2], SONG Wei[1], XING Jinxin[1,2,3†]
(1. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2. Key Laboratory of Green Extraction and Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources (Inner Mongolia University of Science & Technology), Ministry of Education of the People's Republic of China, Baotou 014010,China;3.Inner Mongolia Autonomous Region University Carbon Neutralization Engineering Research Center,Baotou 014010,China)

Abstract: In this study, coal gangue was used to explore phase evolution during thermal activation and its effect on alkali leaching of silicon. Raw materials and activated products were characterized by TG-DSC, XRD, and FTIR. Results show that kaolinite gradually dehydroxylates to amorphous metakaolinite upon heating, and further transforms to mullite at higher temperatures. Thermal activation breaks bridging oxygen bonds, changes aluminum coordination, and increases structural disorder. Alkali leaching experiments show that the silicon leaching rate reaches 82% after activation at 800 ℃. Mechanism analysis indicates that active sites from broken bridging oxygen bonds enhance the reactivity of the silicon-oxygen network in alkali leaching. This study provides theoretical and technical support for high-value utilization of coal gangue.

Key words: coal gangue; kaolinite; thermal activation; silicon; alkaline leaching

* **基金项目:**国家重点研发计划"固废资源化"重点专项项目(2020YFC1909100);内蒙古自治区科技重大专项(2021ZD0016)。
作者简介:白函奇,男,硕士研究生。
通讯作者:邢金鑫,男,特聘副教授,xingjinxin930@163.com
收稿日期:2026-03-25

煤矸石是煤炭开采和洗选过程中伴生的主要固体废弃物，其化学组成以SiO_2和Al_2O_3为主，并含有少量Fe_2O_3、CaO、MgO、K_2O等成分[1]. 我国煤矸石历史堆存量大[2]，并且通常富含硅铝，因此，推进煤矸石资源化利用已成为我国固废治理与循环经济发展的重要方向[3]. 然而未经处理的煤矸石物理化学性质相对稳定，直接利用时附加价值有限. 为改善其化学反应活性与烧结性能，通常需对其进行活化预处理. 在诸多活化手段中热活化[4]因其操作简单、活化效果显著而被广泛采用. 热活化是通过高温处理使高岭石脱羟基转变为无定形偏高岭石，破坏铝氧键和硅氧键并形成活性位点，从而提升硅、铝在碱浸过程中的溶出效率[5]. 然而温度过高或过低都会影响热活化的效果，因此合适的热活化制度一直是此类研究的热点[6]。

基于上述背景，本文旨在通过系统的热处理实验，探究热活化温度及保温时间对煤矸石物相演变以及碱浸提硅的影响，并结合两者研究其活化机理。

1 原料及实验方法

1.1 原料

本试验所用煤矸石取自内蒙古魏家峁地区煤炭开采过程中产出的煤矸石，其工业分析如表1所示，煤矸石灰分的主要化学组成如表2所示. 由表1可知，魏家峁煤矸石中含有高达58.25%的灰分，其有机可燃质含量较低. 这决定了热活化过程的主要目标并非利用其热值，而是激活其高灰分的化学活性. 由表2可知煤矸石灰分中SiO_2和Al_2O_3质量分数之和高达91.53%，Al_2O_3的质量分数占总体的23.05%。

表1 煤矸石原样的工业分析（质量分数，%）

Table 1 Industrial analysis of raw coal gangue

灰分	挥发分	固定碳
58.25	16.25	25.50

表2 煤矸石灰分的XRF分析（质量分数，%）

Table 2 XRF analysis of ash in coal gangue

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	CaO	Na_2O	MgO	SO_3	P_2O_5
51.96	39.57	3.01	0.49	1.25	0.23	0.06	0.16	0.16	0.09

图1为煤矸石原料的XRD，由图可知，煤矸石中的主要物相包括高岭石，石英以及钾长石. 结合表2分析可知该样品为富高岭石型煤矸石，符合提取铝硅组分需求[7]。

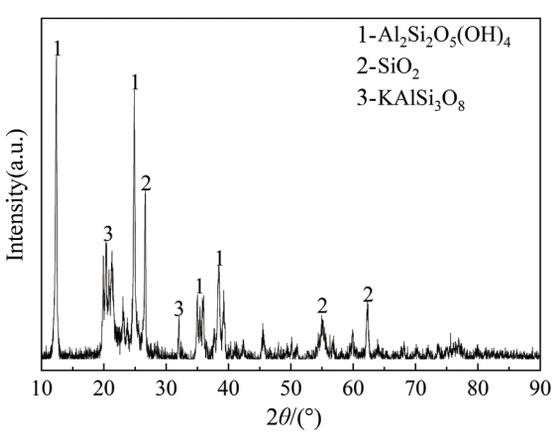


图1 煤矸石原料的XRD图

Fig.1 XRD patterns of raw coal gangue

图2为煤矸石在空气气氛下的TG/DTA曲线. 由图可知，煤矸石原料在空气气氛下，从330 ℃开始失重，在442 ℃到达第一个拐点开始显著失重，在661 ℃到达第二个拐点，失重速率逐渐平缓. 在空气气氛下，煤矸石样品的DTA曲线呈现出3个特征温度区间：50~150 ℃范围内出现的微弱吸热效应，对应于样品中吸附水的脱除；450~650 ℃范围内呈现出一个宽缓且显著的吸热谷，峰谷温度约为580 ℃，归属于高岭石结构羟基脱出，向偏高岭石转变的脱羟基反应. 该DTA曲线特征与典型高岭石型煤矸石的热行为相符，为煤矸石热活化过程中物相演变提供了热分析依据。

1.2 实验方案

将充分破碎并研磨至200目的煤矸石原料，过筛后放入设定温度为120 ℃的烘干箱经过6 h烘干后取足量放入刚玉坩埚中并保证铺料均匀，放入马弗炉，按设定升温程序（8 ℃/min）升至目标温度（400~1 100 ℃），保温1小时取出，后通过XRD对其进行物相分析。

对热活化后样品进行研磨，称取5.0 g样品置于高压反应釜的聚四氟乙烯内衬中. 按固液比1∶10加

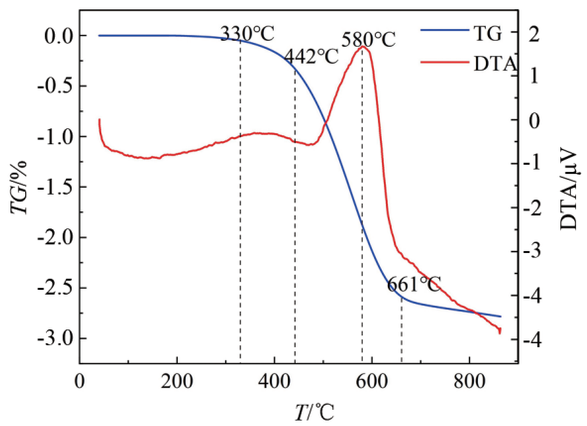


图2 煤矸石在空气气氛下的TG/DTA曲线

Fig. 2 TG / DTA curves of raw coal gangue in air atmosphere

入预先用去离子水配置的10 mol/L NaOH溶液.氢氧化钠颗粒(分析纯,天津市鑫铂特化工有限公司),密封反应釜后升温至120 ℃(升温速率2 ℃/min),保温反应90 min.反应结束后自然冷却至室温[8].使用抽滤机进行固液分离(滤纸孔径约为0.22 μm),将滤渣放入烘干箱在105℃下烘干3 h,后取出。

浸出率由公式(1)计算所得,公式(1)如下:

$$\eta = (1 - \frac{m_1 * \omega_1}{m_0 * \omega_0}) * 100\%. \quad (1)$$

式中:η为目标元素的浸出率,%;m_0为浸出前煤矸石试样的质量,g;ω_0为浸出前试样中目标元素的质量分数,%;m_1为浸出后干燥滤渣的质量,g;ω_1浸出后滤渣中目标元素的质量分数,%[9]。

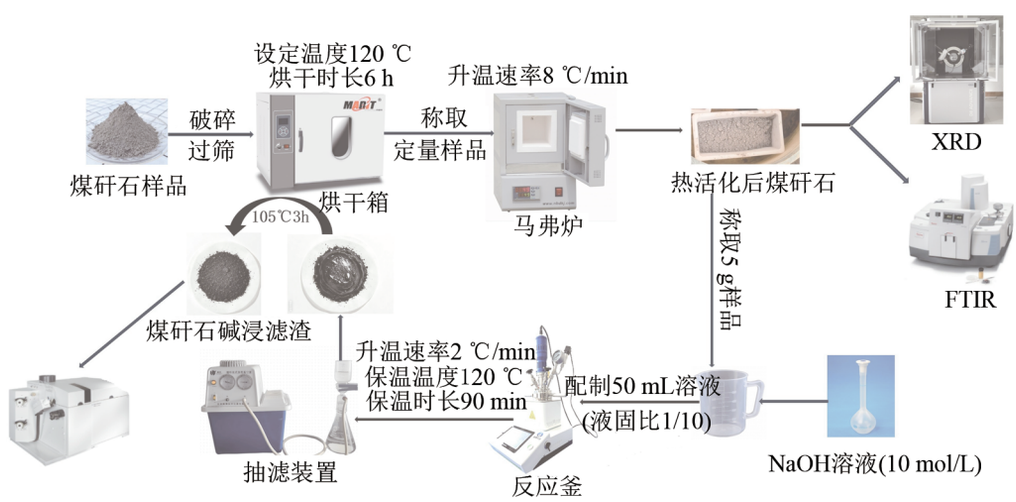


图3 实验流程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of experimental process

1.3 分析方法

对焙烧活化后煤矸石的成分组成、物相结构、官能团变化以及碱浸滤液中Al^{3+}和Si^{4+}浓度进行了系统分析.其中,灰成分组成采用X射线荧光光谱仪(型号为ZSX Primus)进行分析;物相结构采用X射线衍射仪(型号为SmartLab SE,Cu Kα射线为辐射源,λ=0.154 056 nm,工作电压40 kV,电流40 mA,扫描速率5°/min,范围10°~90°)进行测定;官能团变化采用傅里叶变换红外光谱仪(型号为Thermo Nicolet IS5,KBr压片法,样品与KBr质量比1∶100,压力10 MPa,保压0.5 min,扫描分辨率4 cm^{-1},扫描32次)进行表征;热行为采用热重分析仪(型号为STA6000,空气气氛)进行测定;碱浸滤液中Al^{3+}和Si^{4+}浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(型号为Thermo Fisher iCAP 7400)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 热活化温度对煤矸石物相组成的影响

图4为煤矸石在400 ℃到1 100 ℃保温1 h后的XRD图.由图可知,原料中主要物相高岭石$Al_2Si_2O_5(OH)_4$的衍射峰在400 ℃到500 ℃时随着温度的升高呈减弱趋势,在600 ℃时高岭石的主峰已经消失,说明这个温度下高岭石中的结构水已经基本脱除,煤矸石的主要物相从高岭石转变为偏高岭石,在600 ℃到1 000 ℃这个温度区间,观察到偏高岭石$Al_2Si_2O_7$的宽泛峰呈现先增强再减弱的趋势,其在800 ℃时较为显著.当温度继续升高到1 100 ℃时,样品中出现了莫来石$Al_6Si_2O_{13}$的物相.结合以上说

明煤矸石原料中的主要物相高岭石，在400~500 ℃时逐渐转换为偏高岭石（脱水，层状转换为非晶态），并在600 ℃时完全分解，随着温度的继续升高，非定型偏高岭石析晶并形成莫来石。

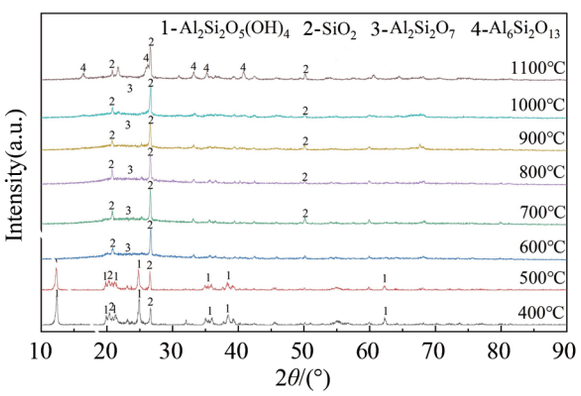


图4 煤矸石在400 ℃到1100 ℃保温1 h后的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of coal gangue calcined at 400 ℃ to 1 100 ℃ for 1 h

图5为煤矸石在400 ℃到1 100 ℃保温1 h后的FTIR图.由图可知，位于464、795和1 090 cm^{-1}附近的吸收峰归属于Si—O—Si的伸缩与弯曲振动，是硅氧四面体骨架的特征峰.在整个升温过程中，这些峰的强度与位置变化较小，表明以石英为代表的惰性硅氧网络在热活化处理中相对稳定，该结果与X射线衍射分析结论相符.位于552 cm^{-1}附近的吸收峰归属于Si—O—Al键的振动，代表硅氧四面体与铝氧八面体之间的连接.随温度升高，该峰强度逐渐减弱，并在800 ℃时基本消失，表明桥氧键断裂，高岭石晶体结构被破坏，逐步转化为无定形态的偏高岭石.当温度升至900~1 100 ℃时，该峰重新出现且强度逐渐增强，标志着Al和Si重新组合，莫来石相开始形成.位于915 cm^{-1}处的峰归属于Al—O—H的弯曲振动，是铝氧八面体层存在的直接证据.该峰在800 ℃后基本消失，表明层内羟基已完全脱除.与此同时，位于1 611和3 411 cm^{-1}附近的宽峰归属于吸附水或结构水的羟基振动，其强度在400 ℃时尚可，600 ℃时明显减弱，至800 ℃时降至最低。

上述变化表明，随温度升高，样品中的结构水和吸附水逐步脱除，高岭石的层状结构因失去羟基支撑而彻底瓦解，完成了向偏高岭石的转变.在1 100 ℃时，915 cm^{-1}峰再次变得明显，可能与新生成的莫来石相中残余或重组的Al-O振动有关[10]。

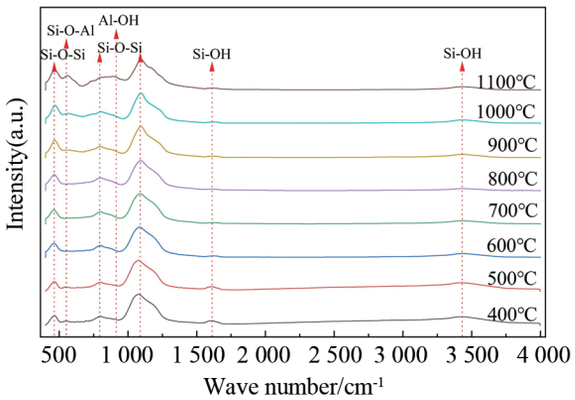


图5 煤矸石在400 ℃到1100 ℃保温1 h后的FTIR图

Fig. 5 FTIR of coal gangue after holding at 400 ℃ to 1 100 ℃ for 1 h

2.2 热活化时间对煤矸石物相组成的影响

图6煤矸石在800 ℃保温不同时间的XRD图谱.如图所示，各保温时间下物相组成无明显变化，石英衍射峰稳定存在，表明石英在热活化过程中化学性质稳定，未参与明显反应.偏高岭石的特征宽泛弥散峰（2θ约15°~35°）在15 min时开始出现，并随保温时间延长至45 min时强度逐渐增强，反映出偏高岭石生成量增加、无定形程度提高；而保温45 min后继续延长至120 min，该弥散峰的强度和形状均无明显变化，表明在800 ℃下，煤矸石向偏高岭石的转化在45 min左右基本达到平衡，继续延长保温时间对提高活化程度作用有限.综上，在800 ℃热活化过程中，保温45 min已足以实现较完全的脱羟基与结构转变，继续升温对煤矸石的物相转变并未起到显著作用。

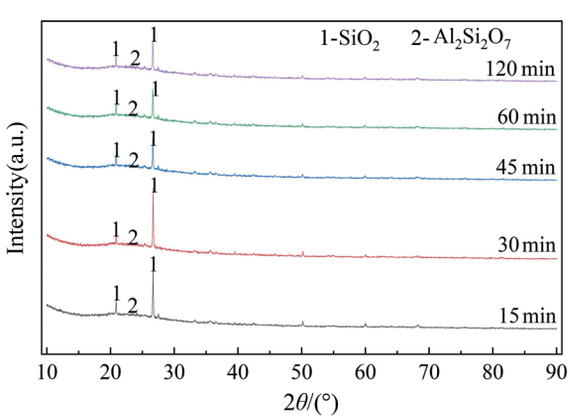


图6 煤矸石在800 ℃保温不同时间的XRD图

Fig. 6 XRD patterns of coal gangue at 800 ℃ for different time

图7为煤矸石在800 ℃保温不同时间的FTIR图谱.如图所示,5组样品(保温时长分别为15、30、45、60、120min)中均未观察到归属于Si—O—Al键(约552 cm^{-1})的特征吸收峰,表明在该温度下,高岭石结构中的硅氧四面体与铝氧八面体之间的桥氧键已基本断裂,样品已完全转化为偏高岭石。与此同时,归属于硅羟基(Si-OH)的振动吸收峰(约1 611 cm^{-1}和3 411 cm^{-1})随保温时间延长呈逐渐减弱趋势,其中在60 min时减弱较为明显,继续延长保温时间至120 min,该峰强度无明显进一步变化,表明硅羟基的脱除在60 min左右基本达到平衡.

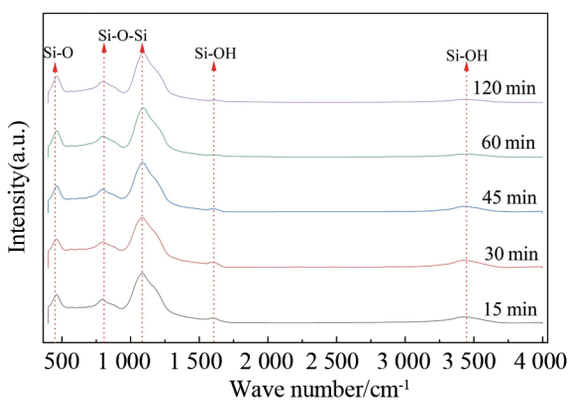


图7 煤矸石在800 ℃保温不同时间的FTIR图谱

Fig. 7 FTIR of coal gangue at 800 ℃ for different time.

综合XRD与FTIR分析结果,在800 ℃热活化过程中,保温时间对煤矸石的物相转变与结构演变具有显著影响:保温15 min时,偏高岭石的特征宽泛峰开始出现,Si—O—Al键已完全断裂;随保温时间延长至45 min,偏高岭石的生成量增加、无定形程度提高;保温60 min时,硅羟基的脱除程度达到较高水平;继续延长保温时间至120 min,XRD图谱中偏高岭石的弥散峰强度与FTIR中硅羟基的吸收强度均无明显变化,表明在800 ℃下,煤矸石的热活化反应在60 min左右基本达到平衡,继续延长保温时间对提高活化程度作用有限.综合考虑活化效果与能耗,保温时间控制在45~60 min较为适宜.

图8为煤矸石在热活化前后的SEM对比图.如图所示,未经热活化的煤矸石原矿颗粒表面较为致密光滑,颗粒边缘清晰,结构完整,未见明显孔隙结构.经800 ℃热活化处理1h后,煤矸石颗粒表面形貌发生显著变化,颗粒表面变得粗糙,出现大量不规则分布的孔隙和裂纹,整体结构呈现疏松多孔的特征.这主要是由于热活化过程中高岭石发生脱羟基反应,结构水脱出,导致原有层状结构崩塌、重组,形成无定形偏高岭石的同时,在颗粒内部及表面产生大量气孔和微裂隙.这种疏松多孔的微观结构扩大了后续碱浸中固液接触面的面积,使离子交换更为活跃.

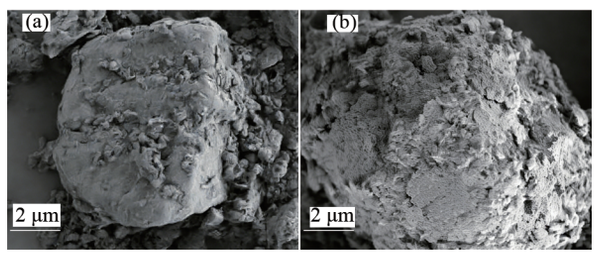


图8 煤矸石在热活化前后的SEM对比图

Fig. 8 SEM images of coal gangue before and after thermal activation

(a)活化前煤矸石;(b)活化后煤矸石。

2.3 热活化条件对二氧化硅浸出率的影响

图9为煤矸石在不同温度保温1h后经NaOH碱浸的SiO_2浸出率.如图所示,煤矸石经不同温度热活化后,其SiO_2碱浸出率随温度升高呈现先增加后趋于平稳、最终略有下降的趋势.在400 ℃时,浸出率为74.0%,随着温度升高至500、600和700 ℃,浸出率分别增至75.5%、78.8%和79.2%,表明脱羟基反应的进行使偏高岭石开始形成,样品活性逐步提高。当温度升至800 ℃时,浸出率达到最高值82.0%,对应XRD图谱中偏高岭石特征宽泛峰最为明显、FTIR中Si—O—Al键完全消失、硅羟基峰显著减弱的阶段,表明此时高岭石结构已彻底破坏,形成具有高活性的无定形偏高岭石[11].随着温度进一步升至900、1 000和1 100 ℃,浸出率依次降至81.4%、81.0%和80.1%,这与XRD中莫来石特征峰开始出现、FTIR中Si—O—Al键再次增强相对应,表明部分无定形相开始向惰性的莫来石转变,导致碱浸活性略有下降。

图10为煤矸石在400~1 100 ℃保温1 h后经NaOH碱浸的SiO_2浸出率结果.结合图7的FTIR分析可知,保温15 min时浸出率为80.6%,此时Si-OH吸收峰仍有一定强度;随保温时间延长至30 min和45 min,浸出率逐步升至81.1%和81.5%,与硅羟基逐渐脱除、活性位点增多趋势一致.保温60 min时浸出率达到最大值82.0%,对应FTIR中硅羟基脱除

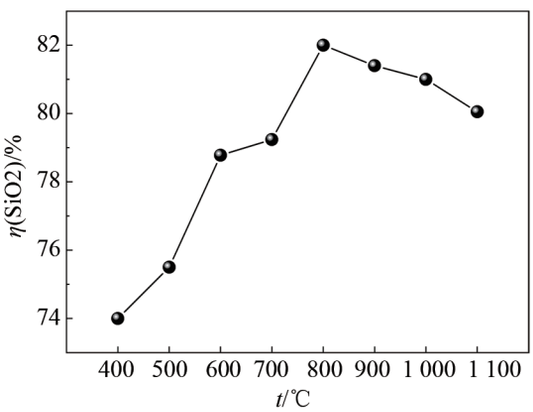


图9 煤矸石在不同温度保温1 h后经NaOH碱浸的SiO_2浸出率

Fig. 9 The SiO_2 leaching rate of coal gangue after NaOH alkali leaching at different temperatures for 1 h

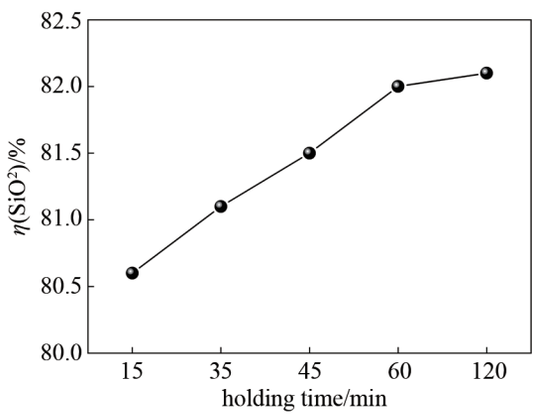


图10 煤矸石在800 ℃下保温不同时间后经NaOH碱浸的SiO_2浸出率

Fig. 10 The SiO_2 leaching rate of coal gangue after NaOH alkali leaching at 800 ℃ for different time was studied

最为彻底、结构无序化程度最高的阶段.继续延长保温时间至120 min，浸出率仅微增至82.1%，无明显提升，与FTIR中硅羟基吸收峰强度在60 min后趋于稳定的结果相吻合.综上，800 ℃下煤矸石的热活化反应在60 min左右已基本达到平衡，继续延长保温时间对提高硅浸出率作用有限。

2.4 机理分析

图11为煤矸石在热活化和碱浸过程中分子结构变化的示意图.热活化对煤矸石化学反应活性及碱浸过程中铝、硅浸出的促进作用主要体现在以下几个方面。

1)在微观形貌层面，热活化过程中脱羟基反应伴随气体逸出，在颗粒内部形成大量微孔与裂隙，使比表面积显著增大.该多孔结构降低了浸出液向颗粒内部的扩散阻力，同时为反应产物的向外迁移提供了通道，从传质动力学层面促进了浸出反应。

2)在晶体结构层面，煤矸石中高岭石由硅氧四面体与铝氧八面体堆叠构成.当加热温度超过500 ℃时，高岭石脱羟基，铝氧八面体结构发生塌陷，有序晶格被破坏，生成无定形偏高岭石[12].该转变导致Al—O键与Si—O键的断裂或畸变，形成大量不饱和配位位点及结构缺陷.这些高能缺陷位点在碱浸过程中更易受氢氧根离子攻击，从而提高铝、硅的溶出速率。

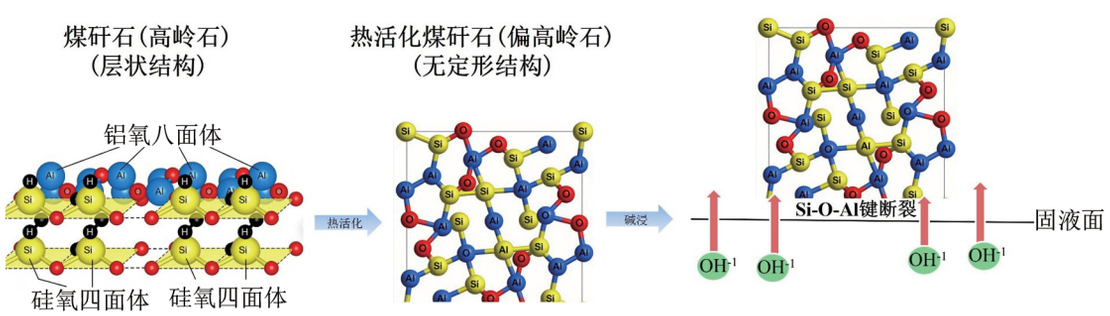


图11 煤矸石在热活化和碱浸过程中的分子结构变化示意图

Fig. 11 Schematic diagram of molecular structure change of coal gangue during thermal activation and alkali leaching process

3)从化学键状态分析，热活化使硅氧网络中部分桥氧键断裂，形成悬挂键或硅羟基等活性端基.此类活性端基在碱性条件下易受氢氧根离子攻击，导致硅氧键断裂、硅氧网络解离，生成可溶性硅酸根离子.与此同时，铝的配位结构由六配位向四配位转变，后者在碱性环境中溶解度更高，倾向于以四羟基合铝酸根离子形式进入液相[13].当热活化温度进一步提高或在添加剂存在时，体系中可发生固

相反应,使原本惰性的游离石英转化为活性更高的物相[14]。

综上,热活化通过破坏晶格有序性、断裂化学键、重构物相组成及优化孔隙结构,将煤矸石中热力学稳定的硅铝酸盐转化为高自由能活性状态,使铝氧网络与硅氧网络在碱液中更易发生解离,从而实现铝、硅组分的高效浸出.

3 结论

1)热活化温度对物相转变的影响表明,随着活化温度的升高,煤矸石的结晶度呈现先降低后升高的趋势.在600~800 ℃范围内,高岭石脱羟基转化为无定形偏高岭石,结构无序化程度达到最大;当温度超过900 ℃后,偏高岭石发生结构重组,莫来石晶相逐渐形成,样品重新向结晶态转变.

2)热活化保温时长对煤矸石物相及化学键变化的影响表明,在800 ℃活化条件下,随着保温时间的延长,脱羟基反应程度加深,桥氧键断裂与铝配位转变逐步趋于完全;当保温时间超过45 min后,物相组成与化学键状态基本达到稳定,进一步延长保温时间对活化效果无显著提升.

3)随着活化温度的升高,硅浸出率呈先升高后降低的趋势,在800 ℃时达到最大值,该温度下样品的无定形化程度最高;温度过高时,莫来石相的形成导致活性下降.在800 ℃条件下,硅浸出率随保温时间延长而提高,当保温时间超过60 min后,浸出率趋于稳定.因此,800 ℃保温60 min为实验条件下的最优活化工艺参数.

参考文献:

[1] 崔海伟,袁志丹,杨宗喜,等.国内外煤矸石综合利用新进展与新趋势[J].中外能源,2025,30(10):96.

[2] 贾建慧,马宁,董阳,等.煤矸石综合利用研究进展[J].洁净煤技术,2024,30(S1):36.

[3] 吴钰龙,牛会群,张裕海,等.大宗工业固体废弃物煤矸石的矿物组成及活化预处理的研究现状[J].洁净煤技术,2025,31(S1):729.

[4] 申宏栋.细度和煅烧制度对煤矸石火山灰活性的影响研究[J].能源与环保,2025,47(8):160.

[5] 崔英彬,连海坤,刘芳芳,等.煤矸石粉活性提升方式优选与活化机理研究[J].硅酸盐通报,2026,45(2):528.

[6] HU Y, HAN X, SUN Z,et al.Study on the reactivity activation of coal gangue for efficient utilization[J]. Materials,2023,16(18):6321.

[7] 姚隆帆.富高岭石煤矸石合成NaY分子筛及铝硅浸出动力学研究[D].太原:太原理工大学,2024.

[8] 张金怡, 杜美利, 王奇.黄陵矿区煤矸石SiO_2浸出实验研究[J].应用化工, 2023, 52(12):3270.

[9] 汪洋洋,姚隆帆,戴露霏,等.富高岭石煤矸石中铝和硅的浸出及动力学研究[J].硅酸盐通报,2025,44(1):202.

[10] 李城林.活化煤矸石基低碳胶凝材料的制备及其性能研究[D].绵阳:西南科技大学,2024.

[11] 张维涛.碱石灰低钙烧结法提取煤矸石中铝的试验研究[D].西安:西安建筑科技大学,2022.

[12] 贾鲁涛,吴倩云.煤矸石特性及其资源化综合利用现状[J].煤炭技术, 2019, 38(11):37.

[13] 李光辉,艾玲凤,姜涛,等.热活化过程中高岭石中铝的结构变化及酸溶特性[J].硅酸盐通报,2008,36(9):1200.

[14] 潘群雄,潘晖华,陆洪彬,等.高岭土碱热活化机理与4A沸石的水热合成[J].材料科学与工程学报,2009,27(4):553.

(责任编辑:师宝萍)

脉冲磁场下ZL114A凝固组织演变及冷却速率影响规律研究*

刘涛,白庆伟*,王博
(内蒙古科技大学 稀土产业学院,内蒙古 包头 014010)

摘要:针对脉冲磁场下铝硅合金Si相调控及冷却速率影响规律研究不足的问题,采用脉冲磁场辅助凝固与激光共聚焦原位熔炼方法,系统研究了ZL114A合金组织演变以及脉冲磁场条件下冷却速率对组织细化效果的影响。结果表明,脉冲磁场可有效细化α-Al晶粒并调控Si相尺寸分布;100 A时晶粒细化率达29.6%,0~10 μm小尺寸Si相占比提高至44%,抗拉强度增至275.7 MPa;120 A时Si相各尺寸分布更均衡。脉冲磁场细化效应对冷却速率具有明显敏感性,在-10 ℃/min条件下晶粒细化率可达22.9%,而在-150 ℃/min条件下仅为5.5%。研究结果为铝硅合金凝固组织调控及电磁铸造工艺优化提供了依据。

关键词:脉冲磁场; ZL114A; Si相形貌; 冷却速率
中图分类号:TG146 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2025)02-0119-07 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.02.003

Study on the evolution of solidification microstructure of ZL114A alloy under pulsed magnetic field and the influence mechanism of cooling rate

LIU Tao, BAI Qingwei*, WANG Bo
(School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Aiming at the insufficient understanding of Si-phase regulation in Al-Si alloys under pulsed magnetic fields and the influence of cooling rate under such conditions, pulsed magnetic field-assisted solidification combined with in situ laser confocal melting was employed to systematically investigate the microstructural evolution of ZL114A alloy and the effect of cooling rate on grain refinement under a pulsed magnetic field. The results show that the pulsed magnetic field can effectively refine α-Al grains and regulate the Si-phase size distribution. At 100 A, the grain refinement ratio reaches 29.6%, while the fraction of small Si phases (0 - 10 μm) increases to 44%, and the tensile strength increases to 275.7 MPa. At 120 A, the size distribution of Si phase becomes more uniform across different size ranges. The grain refinement effect of the pulsed magnetic field shows remarkable sensitivity to cooling rate: the refinement ratio reaches 22.9% at -10 ℃/min, but decreases to only 5.5% at -150 ℃/min. These results provide a basis for solidification microstructure control of Al-Si alloys and for optimization of electromagnetic casting processes.

Key words: pulsed magnetic field; ZL114A; morphology of Si phase; cooling rate

* **基金项目:**国家重点研发计划项目(2020YFE0205300);内蒙古自治区科技计划项目(2022YFHH0094)。
作者简介:刘涛,男,硕士研究生。
通讯作者:白庆伟,讲师,E-mail:payne2023@163.com
收稿日期:2026-04-01

铝硅合金凭借密度小、比强度高、铸造工艺性优良及耐蚀性突出等特点，被广泛应用于航空航天装备制造领域[1-2]。然而，在重力铸造过程中，该类合金容易形成粗大的初生α-Al晶粒，同时伴随硅相偏聚和粗化现象，进而引发开裂、疏松等铸造缺陷[3-4]，对铸件的力学性能和服役稳定性造成不利影响。因此，如何有效调控凝固组织已成为提升铝硅合金综合性能的关键问题之一。脉冲磁场凝固技术因具备非接触、无污染和组织调控效果明显等优势，近年来受到越来越多关注[5]。

该技术通过洛伦兹力和磁压力作用促进熔体内部对流及电磁振荡，进而改善温度场与溶质场分布的均匀性，实现晶粒细化和第二相组织优化，已逐渐成为铝合金凝固组织调控的重要方法。张磊等[6]在Al-Si合金中发现，脉冲磁场处理后共晶硅相明显细化，由粗大形貌转变为细小短棒状，长度由49 μm减小至2.3 μm。宫美娜等[7]研究表明，脉冲磁场可使Al-Mg-Si-La合金形成细小均匀的等轴晶，并促使Mg_2Si相细化、弥散分布于α-Al基体中。全明生等[8]进一步指出，在脉冲磁场作用下，针状共晶硅相、块状初生硅相及片状β-Al_5FeSi相均得到明显细化，合金强塑性同步提升。滕永峰等[9]通过数值模拟表明，脉冲磁场能够在熔体中诱导涡电流并产生周期性洛伦兹力，从而引发强制流动并促进温度场均匀化；徐振等[10]则发现，冷却速率升高有利于晶粒细化和力学性能提升。

现有研究表明，脉冲磁场和冷却速率均可显著影响铝合金凝固组织与力学性能，但相关工作多集中于单一因素，对脉冲磁场作用条件下冷却速率对组织演变及细化规律的影响研究仍显不足。尤其是脉冲磁场作用下Si相尺寸分布及其调控规律尚缺乏系统认识。考虑到Si相形貌与尺寸对组织均匀性、断裂行为及综合性能具有重要影响，研究脉冲磁场对Si相尺寸分布的调控作用以及冷却速率对组织细化行为的影响具有重要意义。基于此，以ZL114A铝合金为研究对象，系统开展脉冲磁场作用下凝固组织演变研究，重点考察脉冲磁场对Si相尺寸分布的调控行为，并结合激光共聚焦原位实验分析不同冷却速率条件下组织细化行为的变化规律。

1 研究方法

1.1 样品准备

如图1所示，实验装置主要由脉冲线圈、石墨坩埚和激光共聚焦显微镜系统构成。将ZL114A铝合金原料置于电阻加热炉中重熔，加热至750 ℃后保温30 min，以确保合金充分熔化。待熔体降温至730 ℃时开启脉冲电源施加脉冲磁场处理，随后将熔体浇注到预热至200 ℃的石墨模具中，在不同电流强度脉冲磁场作用下凝固冷却，并设置对照组。试验用ZL114A铝合金的主要化学成分见表1，具体实验参数见表2。铸锭随模具自然冷却至室温后取出，按照GB/T 228.1—2010标准加工拉伸试样。同时，从铸锭指定位置（见图1(b)）切取尺寸为Φ5 mm × 3 mm的试样，在外加脉冲磁场条件下开展不同冷却速率的激光共聚焦原位熔炼实验。试验前，采用高纯氮气对加热室进行3次吹扫；随后以100 ℃/min升温至750 ℃并保温2 min，再以-10、-50、-100和-150 ℃/min降温至400 ℃，之后随炉（加热室）冷却至室温。实验过程中，脉冲线圈置于加热室上方，脉冲电流为15 A，频率为20 Hz，占空比为20%。

试样经400#、600#和800#砂纸逐级研磨、抛光后，采用无水乙醇清洗，并使用Keller试剂腐蚀10 s。显微组织采用DM4000X1金相显微镜进行观测，并

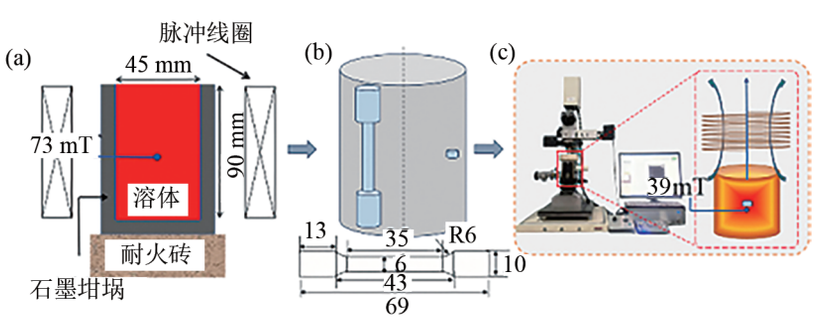


图1 实验方法示意图

Fig.1 Schematic illustration of the experimental method

利用Image-Pro Plus软件对晶粒尺寸与Si相长度进行定量分析。其中晶粒尺寸按截距法计算，每个样品随机选取3个视场统计。析出相的形貌与分布特征采用Thermo Fisher Apreo 2c场发射扫描电子显微镜进行分析。采用GNT200型万能试验机进行拉伸性能测试，拉伸速率设为2 mm/min，每组进行3次平行试验，结果取平均值。

表1 ZL114A合金的主要化学成分(质量分数，%)

Table 1 Main chemical composition of ZL114A alloy

Si	Mg	Ti	Fe	Cu	Zn
7.136	0.631	0.165	0.059	0.001 5	0.001 3

表2 实验参数

Table 2 Experimental parameters

电流强度/A	频率/Hz	占空比/%
0	20	20
80		
100		
120		

2 结果与讨论

2.1 脉冲磁场对α-Al晶粒的影响

图2为不同电流强度脉冲磁场处理下ZL114A铝合金的金相组织。可以看出，与未施加磁场相比，施加磁场后α-Al晶粒得到明显细化，其形貌由原来粗大的树枝状和蔷薇状向等轴晶转变。在80 A时，初生α-Al的树枝状和花瓣状形貌明显减弱，晶粒尺寸减小，如图2(b)所示。电流强度增至100 A时，晶粒细化效果更加显著，组织中出现大量细小等轴晶，如图2(c)所示。继续提高至120 A后，初生α-Al的等轴化程度有所下降，但相较于未处理试样，其晶粒仍表现出较明显的细化特征，如图2(d)所示。

一方面，脉冲磁场可降低铝合金熔体的形核激活能和临界形核半径，进而提高形核率[11]。在相同凝固条件下，这将促使熔体中形成更多晶核，为组织细化提供更多形核核心。另一方面，脉冲磁场所产生的洛伦兹力和磁压力会增强熔体振动，改善熔体内部温度分布的均匀性，从而增大体系过冷度，而过冷度的提升有助于晶核的形成[12]，因为过冷度越大，熔体偏离平衡凝固温度的程度越高，形核驱动力也就越大。经统计后，在100 A电流强度的脉冲磁场下，晶粒尺寸由121.4 μm减小到85.5 μm，晶粒尺寸细化率为29.6%。

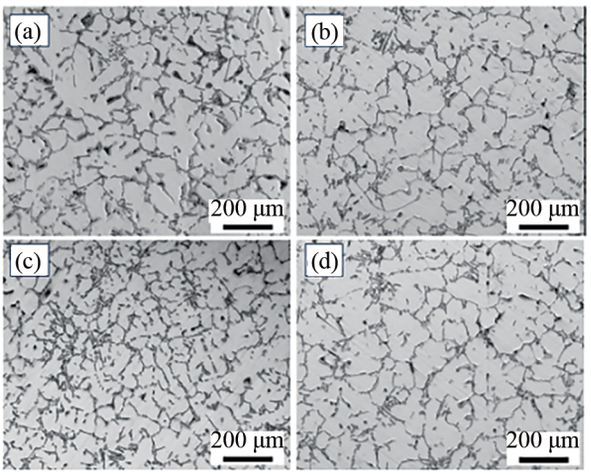


图2 不同电流强度脉冲磁场处理下的金相组织

Fig.2 Microstructures under pulsed magnetic fields at different current intensities

(a)无磁场；(b)80 A；(c)100 A；(d)120 A。

2.2 脉冲磁场对Si相的影响

图3为不同电流强度的脉冲磁场作用下ZL114A铝合金中Si相的SEM形貌。由图可见，未施加脉冲磁场时，合金组织中Si相呈粗大条块状或不规则片状形貌，尺寸较大且分布不均。施加100 A脉冲磁场后，Si相形貌发生显著转变，其尺寸明显减小，由粗大片状逐渐向细小纤维状形态演变，表现出明显的细化特征。

图4为不同电流强度脉冲磁场下ZL114A合金Si相长度分布统计结果。结果显示，脉冲磁场显著改变Si相长度分布特征：无磁场时，大尺寸Si相占比最高，达47%，组织中粗大Si相居多；100 A磁场下，0~10 μm小尺寸Si相占比显著提升至44%，成为主要粒径分布区间，细化效果最佳；电流升至120 A时，Si相各尺寸粒径分布更均匀。上述结果表明，Si相长度分布随电流强度变化呈明显可调控性；本实验中100 A为Si相细化最优参数，120 A更利于获得均匀分布的组织。

从形成机理来看，脉冲磁场对Si相的调控源于熔体结构改变与凝固动力学过程的协同作用。脉冲磁场改变铝合金熔体液态原子排列，促进Al-Si短程有序原子团簇形成，增加潜在形核核心[13-14]；熔体凝固时，这些原子团簇可在较小临界形核尺寸下转变为稳定晶核，提高形核率并抑制Si相粗化，显著减小二次相尺寸。此外，脉冲磁场能够在导电熔

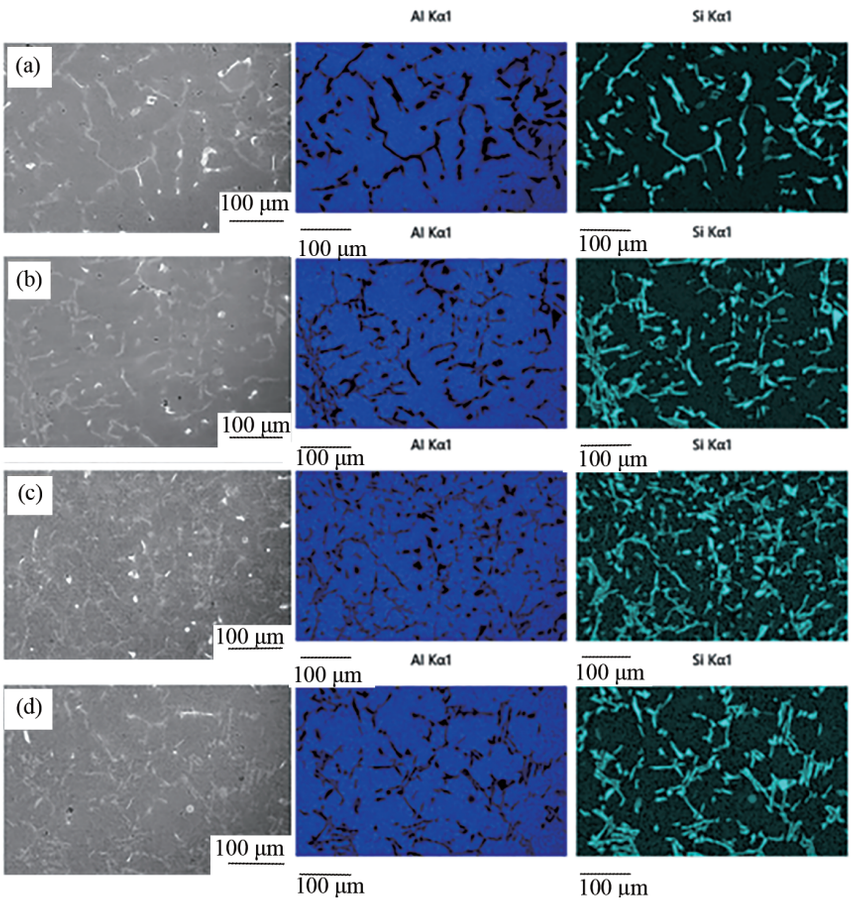


图3 不同电流强度脉冲磁场处理下Si相SEM形貌

Fig.3 SEM morphology of Si phases under pulsed magnetic field treatment at different current intensities

(a)无磁场;(b)80 A;(c)100 A;(d)120 A。

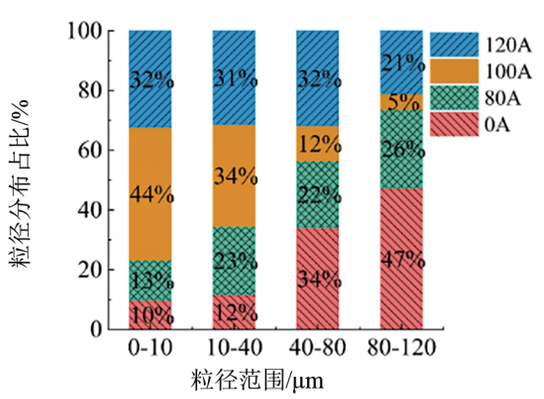


图4 不同电流强度脉冲磁场下Si相粒径分布图

Fig.4 Particle size distribution of Si phases under pulsed magnetic fields at different current intensities

体中激发周期性洛伦兹力,进而形成强迫对流,强化熔体内部的热质传递[5,15],有效削弱温度与溶质浓度梯度,使Si、Mg等溶质元素分布更均匀,降低局部溶质富集,利于二次相弥散析出,抑制局部偏析导致的粗大Si相,进一步提升组织均匀性。

2.3 脉冲磁场对ZL114A力学性能的影响

图5为不同脉冲电流下ZL114A铝合金的力学性能变化规律。结果显示,施加脉冲磁场可有效改善合金的综合力学性能。未施加磁场时,其平均晶粒尺寸、抗拉强度及断面收缩率分别为121.4 μm、239.1 MPa和1.32%。施加脉冲磁场后,各项指标均获得提升:晶粒细化率达18%~29.6%,抗拉强度提升4.7%~15.3%,断面收缩率增幅达16.4%~33.0%。其中,当电流强度为100 A时,综合性能最优,晶粒尺寸减小至85.5 μm,抗拉强度提高至275.7 MPa,断面收缩率提升至1.75%。

合金力学性能的提升,主要得益于细晶强化与第二相强化的共同作用。一方面,初生α-Al的明显细化是强度提高的关键。依据Hall-Petch公式与位错强化理论[16],材料抗拉强度与晶粒平均尺寸满足以下关系,如公式(1):

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}. \quad (1)$$

式中：σ 为合金的抗拉强度，MPa；d 为平均晶粒尺寸，μm；σ_0 为位错运动的晶格摩阻力，MPa；k 为材料常数，MPa·μm$^{1/2}$。可以看出，晶粒尺寸减小会使晶界总面积大幅增加，在塑性变形时有效阻碍位错滑移，进而产生明显的强化作用。另一方面，断面收缩率的提升则主要与共晶 Si 相形貌优化有关。在脉冲磁场作用下，粗大的板条状 Si 相转变为细小纤维状组织，有效缓解了加载过程中 Si 相尖端的应力集中，延缓了微裂纹的形核与扩展，从而使合金塑性得到明显改善。

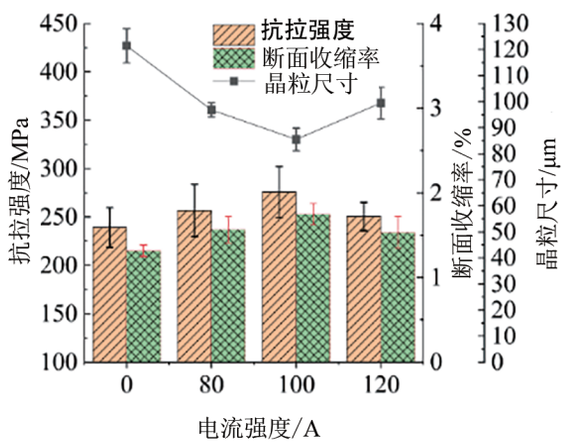


图 5　不同电流强度下 **ZL114A** 铝合金晶粒尺寸与力学性能

Fig. 5　Grain size and mechanical properties of ZL114A aluminum alloy under different current intensities

2.4　脉冲磁场下冷却速率对组织细化的影响

为进一步分析磁场对凝固过程的影响及其对冷却速率变化的响应，对激光共聚焦原位熔炼实验获得的显微组织进行了晶粒尺寸统计，结果如图 6(b)所示。统计结果表明，磁场细化效果随冷却速率变化呈现明显差异。在−10 ℃/min 时，脉冲磁场使晶粒尺寸减小 41.32 μm，细化率为 22.9%，细化效果最为显著，磁场作用贡献率最高；当冷却速率提高至−50 ℃/min 时，晶粒细化贡献降低至 13.17 μm，细化率为 15.5%；进一步提高至−100 ℃/min 和−150 ℃/min 时，细化贡献分别仅为 3.24 μm 和 3.19 μm，细化率分别为 5% 和 5.5%。结果表明，随着冷却速率提高，脉冲磁场对晶粒的细化效果逐渐减弱。

从凝固动力学角度分析，冷却速率直接决定体系的过冷度积累速率与凝固时间尺度[17]。在较低冷却速率下，熔体处于相对缓慢的凝固环境，磁场诱发的电磁振荡以及溶质传输强化作用具有更充分的时间窗口，从而有效促进形核并抑制枝晶择优长大，实现显著细化[18]。而在高冷却速率条件下，体系迅速获得较高热力学驱动力，形核与生长过程主要受快速过冷主导完成，凝固时间显著缩短，磁场对流强化与溶质均匀化作用难以充分发挥，其细化贡献因此明显降低。此外，高冷却速率本身能够加快过冷度积累并促进晶核形成[19]，部分“替代”了磁场促进形核的作用，使磁场的边际调控效果减弱。因此，磁场与冷却速率之间存在一定的协同与竞争关系：在低冷却速率条件下，磁场的调控优势更为突出。

综上所述，脉冲磁场的晶粒细化效果与冷却速率密切相关。在较低冷却速率条件下磁场调控作用更为显著，但在实际生产过程中冷却速率通常受工艺条件限制，难以单独降低。因此，应综合考虑脉冲电流强度与冷却速率对组织细化行为的影响，通过参数协同优化实现组织调控效果的最大化。

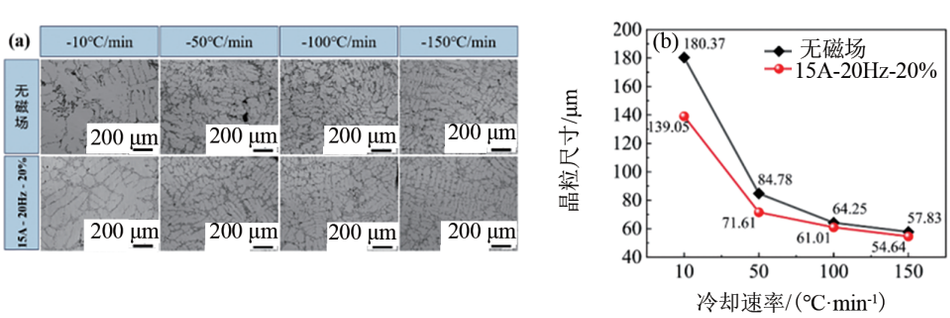


图 6　脉冲磁场下不同冷却速率对晶粒尺寸的影响

Fig.6　Effect of different cooling rates on grain size under pulsed magnetic field

(a)微观组织；(b)晶粒尺寸统计图。

2.5 脉冲磁场作用下形核理论分析

脉冲磁场作用下，金属熔体内部原子团簇在受到瞬时电磁扰动时更加容易碰撞、聚集。在合金液相线之上的过热范围内施加脉冲磁场，可增强原子团簇之间的相互作用，使体系在能量起伏和结构波动的协同作用下，更容易形成稳定晶胚，从而有效促进晶粒形核[20]。

为分析脉冲磁场对形核过程的影响，根据均匀形核理论，在忽略应变能带来的影响时，形核时系统总自由能变化ΔG_{tot}表达式为[21]，式(2)：

$$\Delta G_{tot} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_m + 4\pi r^2 \sigma_{sl}. \tag{2}$$

式中：ΔG_m为固液两相的吉布斯自由能差，J/m³；r为晶核半径，m；σ_{sl}为固液两相间界面能，J/m²。结合最优工艺参数100 A-20 Hz-20%条件下的实测磁场强度进行分析。该条件下磁感应强度$B = 0.073T$，由$B = \mu_0 H$，脉冲磁场作用下固液两相自由能差为式(3)：

$$\Delta G_m = \Delta G_v - \frac{\Delta \chi^{(L|S)} B^2}{2\mu_0}. \tag{3}$$

式中：ΔG_v为无磁场时体积自由能差，J/m³，μ_0为真空磁导率，取$4\pi\times10^{-7}$ H/m，$\Delta\chi^{(L|S)}$为固液两相间的体积磁化率差，为无量纲量。将$B = 0.073T$代入式(3)可得磁场附加自由能项的系数为式(4)：

$$\frac{B^2}{2\mu_0} = \frac{(0.073)^2}{2\times 4\pi \times 10^{-7}} \approx 2.12\times10^3 \text{ J/m}^3. \tag{4}$$

根据文献[22]提供的热力学数据，无磁场时体积自由能差$\Delta G_v = -9.5789\times10^5 \Delta T$，$\Delta T$为过冷度，K。因此，磁场作用下固液两相体积自由能差可写为式(5)：

$$\Delta G_m = -9.5789\times10^5 \Delta T - 2.12\times10^3 \Delta\chi^{(L|S)}. \tag{5}$$

在温度低于1 000 ℃时，$\Delta\chi^{(L|S)}$为正值[23]，由式(5)可知，引入脉冲磁场的附加自由能项后，使固液两相自由能差ΔG_m的绝对值增大。α-Al直接从铝熔体中形核时的固液界面能[24]$\sigma_{sl} = 0.158$ J/m²，根据经典形核理论，此时临界形核半径r^*和形核激活能ΔG_r^*可分别表示为[18]式(6)~(7)：

$$r^* = \frac{2\sigma_{sl}}{|\Delta G_m|} = \frac{0.316}{|\Delta G_m|}. \tag{6}$$

$$\Delta G_r^* = \frac{16\pi\sigma_{sl}^3}{3(\Delta G_m)^2} \approx \frac{6.61\times10^{-2}}{(\Delta G_m)^2}. \tag{7}$$

由式(5)~(7)可知，随固液两相之间的自由能差ΔG_m的绝对值增大，临界形核半径r^*和形核激活能ΔG_r^*均相应减小。表明脉冲磁场能够在一定程度上降低合金熔体形核所需克服的能垒，减少晶核形成所需的临界能量，从而促进熔体中晶粒均匀形核与组织细化。此外，脉冲磁场产生的强制对流可加速熔体热量与溶质均匀分布，为晶胚形成与生长提供有利条件，并与上述热力学效应共同促进组织细化。

3 结论

1）脉冲磁场可有效细化α-Al晶粒并优化Si相形貌与尺寸分布，α-Al晶粒由粗大树枝状、蔷薇状向等轴晶转变，Si相形貌由粗大片状向细小纤维状转变；通过改变电流强度可实现Si相长度的有效调控，在100 A时小尺寸Si相占比最高达44%，α-Al晶粒从121.4 μm细化至85.5 μm，细化率达29.6%；120 A时，所有尺寸粒径分布最均匀。

2）脉冲磁场通过细晶强化与第二相强化的协同作用改善ZL114A铝合金的综合力学性能。100 A时，合金抗拉强度提升至275.7 MPa、断面收缩率提升至1.75%，较无磁场试样分别提高15.3%和33%。

3）脉冲磁场的组织细化效果受冷却速率显著影响，且随冷却速率增大而明显减弱，在-10 ℃/min的低冷却速率下细化率可达22.9%，而在-150 ℃/min时的高冷却速率下细化率仅为5.5%。

参考文献：

[1] 文超，朱正锋，王群，等. 7×××系超高强铝合金在我国轨道交通车辆的研究应用现状与展望[J]. 金属热处理，2024，49(3)：302.

[2] 王群，焦竞仪，徐林栋，等. 7000系超高强铝合金的发展及其航天工程化应用展望[J]. 宇航材料工艺，2025，55(1)：12.

[3] 陈复生，秦秀丽，陈明. ZL205A高强度铝合金薄壁壳体铸造工艺研究[J]. 铸造技术，2021，42(2)：117.

[4] 李军，夏明许，胡侨丹，等. 大型铸锭均质化问题及其新解[J]. 金属学报，2018，54(5)：773.

[5] 王慧鹏，江聪，黄艳斐，等. 脉冲磁场强化金属材料微观组织演变规律研究进展[J]. 材料工程，2025，53(3)：20.

[6] ZHANG L. Effect of pulsed magnetic field on microstructure and mechanical properties of eutectic al-si alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions B，2013，44(2)：390.

[7] GONG M N，LIU K，HU W X，et al. Microstructure of Al-Mg-Si-La alloy under pulsed magnetic field treatment during solidification [J]. Materials Science and Technology，2023，39(12)：1452.

[8] QUAN M S, YAN Z M, LIU G L, et al. Effects of different magnetic fields on solidification structures and mechanical properties of Al-12.6%Si-0.8%Fe alloy [J]. Applied Physics A, 2024, 130(2): 1.

[9] TENG Y F, ZHENG C, LI Y J, et al. Three-Dimensional modeling of electromagnetic field and fluid flow during solidification of an aluminum alloy in a pulsed magnetic field [J]. Materialwissenschaft and Werkstofftechnik, 2024, 55(12): 1732.

[10] XU Z, WANG S X, WANG H B, et al. Effect of cooling rate on microstructure and properties of twin-roll casting 6061 aluminum alloy sheet [J]. Metals, 2020, 10(9): 1.

[11] 郭廷彪，辛婵，丁唯桐，等. 电脉冲对ZL205A合金凝固行为及性能影响机理的研究[J]. 热加工工艺，2025，54(24)：71.

[12] 刘佳，接金川，曲建平，等. 脉冲磁场控制铝及铝合金凝固组织的研究进展[J]. 铸造技术，2022，43(8)：625.

[13] 施维慰，唐远路，郝天，等. 脉冲磁场对ZL205A铝合金凝固组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金，2024，44(9)：1250.

[14] 宋志起，王军，胡朝晟，等. 脉冲磁场对A356铝合金凝固组织及硬度的影响[J]. 特种铸造及有色合金，2023，43(7)：917.

[15] 张磊，邢志国，王海斗，等. 脉冲磁场对合金凝固过程影响的研究进展[J]. 材料导报，2023，37(14)：90.

[16] 路君，曾小勤，丁文江. 晶粒度与合金强度关系[J]. 轻金属，2008(8)：59.

[17] SHADI M, RANJBAR M, NAZARIZADE B, et al. Investigating the effect of cooling rate and nucleation on the microstructure and tensile strength of alloy 6061 [J]. International Journal of Metalcasting, 2025: 1.

[18] BAI Y M, LI G, SUN Y W, et al. Effect of wide-spectrum pulsed magnetic field on grain refinement of pure aluminium [J]. China Foundry, 2023, 20(1): 40.

[19] IQBAL N, VAN DIJK N H, OFFERMAN S E, et al. Nucleation kinetics during the solidification of aluminum alloys [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(32): 3640.

[20] 闫春雷，田明生，沈利，等. 电磁能对半连续铸造Al-Si-Cu-Mg合金微观组织与成分偏析的影响[J]. 稀有金属，2023，47(2)：203.

[21] 白庆伟，麻永林，邢淑清，等. 铝合金表面脉冲电磁场对半连续铸造晶粒的细化[J]. 工程科学学报，2017，39(12)：1828.

[22] TERZIEFF P, LÜCK R. Magnetic investigations in liquid Al-In [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 360(1): 205.

[23] 郎瑞卿，翟鹏飞，麻永林，等. 脉冲磁场及均匀化处理对Al-Mg-Si-0.1La稀土铝合金组织的影响[J]. 有色金属(中英文)，2025，15(9)：1509.

[24] 宋志起，赵旭东，王军，等. 脉冲磁场孕育处理下A356铝合金凝固组织的演变规律[J]. 材料导报，2024，38(13)：192.

（责任编辑：张利萍）

NiO与Cr_2O_3掺杂对CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2系玻璃陶瓷析晶、结构与性能的影响*

李天一,周亚辉,张文静,邓磊波
(内蒙古科技大学 理学院,内蒙古 包头 014010)

摘 要:实验着手于实现矿渣中重金属Ni与Cr的协同固化,以CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2系玻璃陶瓷为对象,在采用熔融法制备总重金属氧化物掺杂量2.0 g的条件下,NiO/Cr_2O_3质量比分别为1∶3、1∶1、3∶1和1∶0的4组样品,通过DSC、XRD、SEM、FTIR表征手段和密度、硬度及耐腐蚀等理化性能测试,研究了NiO与Cr_2O_3掺杂对玻璃陶瓷析晶行为、结构与性能的影响。结果表明:随升温速率提高,析晶峰温延迟,析晶活化能处于301~449 kJ/mol之间;900 ℃热处理后,主晶相为透辉石($Ca_4Mg_{2.8}Al_{2.4}Si_{6.8}O_{24}$,PDF#96-900-5 279)和尖晶石($Mg_{7.51}Al_{16.33}O_{32}$,PDF#96-900-2 169),且NiO的引入对晶体析出具有抑制作用;重金属浸出实验证实,所有样品中Cr浸出最高浓度为0.038 mg/L、Ni最高浸出浓度为0.076 mg/L,远低于国家标准Cr的浸出浓度限值15 mg/L及Ni的浸出浓度限值5 mg/L,表明该CMAS体系对重金属具有良好的固化能力。探明了NiO与Cr_2O_3在CMAS体系中的协同作用机制,发现Cr^{3+}的异质成核效应可抵消高NiO含量对析晶的抑制作用。

关键词:玻璃陶瓷;协同固化;Cr_2O_3;NiO;析晶行为
中图分类号:TQ171 **文献标识码**:A
文章编号:2095-2295(2026)02-0126-08 **DOI**:10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.02.004

Effect of NiO and Cr_2O_3 doping on the Crystallization, structure and properties of CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics

LI Tianyi, ZHOU Yahui, ZHANG Wenjing, DENG Leibo
(School of Science, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: The experiment focuses on achieving the synergistic solidification of heavy metals Ni and Cr in slag. Using CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 system glass-ceramics as the research object, four groups of samples were prepared via the melting method under the condition of a total dopant amount of 2.0 g, with NiO/Cr_2O_3 mass ratios of 1∶3, 1∶1, 3∶1, and 1∶0, respectively. The effects of NiO and Cr_2O_3 doping on the crystallization behavior, structure, and properties of glass-ceramics were investigated using characterization techniques such as Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), along with physicochemical property tests including density, hardness, and corrosion resistance. The results indicate that as the heating rate increases, the crystallization peak temperature is delayed, with crystallization activation energies ranging from 301 to 449 kJ/mol. After heat treatment at 900 ℃, the primary crystalline phases are diopside ($Ca_4Mg_{2.8}Al_{2.4}Si_{6.8}O_{24}$, PDF#96-900-5 279) and spinel ($Mg_{7.51}Al_{16.33}O_{32}$, PDF#96-900-2 169). Furthermore, the introduction of NiO exhibits an inhibitory ef-

* **基金项目**:内蒙古自治区自然科学基金(2022LHMS05002);内蒙古自治区直属高校基本科研业务费(0406082312)。
作者简介:李天一,女,硕士研究生。
通讯作者:邓磊波,男,副教授,E-mail:dlbqh2020@163.com
收稿日期:2026-03-11

fect on crystal precipitation. Heavy metal leaching experiments confirm that the maximum leached concentrations of Cr and Ni in all samples are 0.038 mg/L and 0.076 mg/L, respectively, significantly lower than the national standard limits of 15 mg/L for Cr and 5 mg/L for Ni, indicating excellent heavy metal immobilization capability of the CMAS system. This study elucidates, for the first time, the synergistic mechanism of NiO and Cr_2O_3 in the CMAS system, revealing that the heterogeneous nucleation effect of Cr^{3+} can counteract the inhibitory effect of high NiO content on crystallization.

Key words: glass-ceramic; co-immobilization; Cr_2O_3; NiO; crystallization behavior

重金属镍(Ni)因其优异的耐腐蚀、耐高温及可塑性，被广泛应用于电镀、电池及合金制造等领域。然而，我国每年产生含Ni、Cr的不锈钢冶炼渣超过3 000万吨，现有填埋处置方式占用大量土地且存在重金属渗漏风险。伴随其大量使用产生的含镍废渣、废液若处置不当，将对生态环境和人体健康构成严重威胁[1]。如何实现镍的高效固化与资源化利用，已成为环境与材料领域的研究热点。目前，含镍废水的处理方法主要包括化学沉淀法、离子交换法和膜分离法等，但这些方法普遍存在二次污染风险大、处理成本高或再生困难等问题[2]。

玻璃陶瓷作为一种多晶固体材料，具有化学稳定性高、机械强度好及对重金属物理包裹—化学固溶的双重固化特性，被认为是处理固废的理想基质材料[3]。其中，CMAS体系与不锈钢渣的主要化学组分高度匹配，可实现固废的高值化利用，并避免添加大量化学试剂，其玻璃陶瓷因主晶相透辉石能通过晶格取代方式容纳多种重金属离子，在协同固化方面展现出独特优势[4]，受到学者广泛关注。然而，目前关于CMAS玻璃陶瓷的研究多集中于单一重金属的作用机制，单一金属固化技术较为成熟，MA等[5]研究了MnO_2对CMAS系玻璃陶瓷析晶行为和显微结构的分析。但实际固废中往往存在多种重金属元素共存，很少揭示两种重金属共存时对析晶行为的协同作用机制，也未系统评估不同掺杂比例下的长期固化稳定性。CHEN等[6]利用工业固体废弃物为原料制备玻璃陶瓷，并探讨了La_2O_3-CeO_2共掺杂对辉石基尾矿玻璃陶瓷显微结构和力学性能的影响。而针对NiO与Cr_2O_3复合掺杂对玻璃熔体析晶行为、结构演变及重金属协同固化效果的系统研究仍相对较少[7]。

鉴于此，采用熔融法制备不同掺量NiO与Cr_2O_3的CMAS系玻璃陶瓷，利用DSC、XRD、SEM、FTIR、密度、硬度及耐腐蚀等手段系统研究其析晶动力学、物相组成、显微结构及理化性能，并评估其对Cr、Ni的固化效果，旨在探明NiO/Cr_2O_3复合掺杂对材料结构与性能的影响规律，虽现有实验室研究中重金属掺量普遍低于实际固废中的含量，且未考虑实际固废中其他杂质组分的影响，导致研究结果与工程应用存在差距，实验研究成果无法支撑工业应用，但研究结果可直接指导不锈钢渣等含Ni、Cr固废制备高附加值玻璃陶瓷工艺设计，实现固废无害化处置与资源利用的协同。

1 研究方法

1.1 样品准备

以CMAS体系为基础玻璃，采用熔融法制备掺杂NiO与Cr_2O_3的玻璃陶瓷固化体。基础配方(均为质量分数)组成如下：SiO_2 72 g、CaO 37.5 g、Al_2O_3 15.0 g、MgO 22.5 g、Na_2CO_3 5.1 g。在此基础上，总重金属氧化物掺杂量为2.0 g的条件下，通过调整NiO与Cr_2O_3的比例(质量比分别为1∶3、1∶1、3∶1和1∶0)，对应样品编号为Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5和Ni-2.0，如表1所示。

按配方准确称量各原料后，置于罐磨机中混合45 min至均匀。将混合料装入Φ80 mm × 80 mm的刚玉坩埚，于马弗炉中以3 ℃/min升温至1 550 ℃，保温熔融1 h。将部分玻璃液迅速水淬，用于DSC及FTIR测试；剩余熔体浇铸入预热铁模(40 mm × 60 mm × 8 mm)成型，随后立即转入600 ℃马弗炉中退火3 h，随炉冷却至室温。依据DSC分析结果对退火玻璃进行后续晶化热处理，最终得到玻璃陶瓷样品。

表1 不同样品的原料配方组成(质量分数，%)

Table 1 Raw material formulation compositions of different samples

含量/g	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Na_2CO_3	NiO	Cr_2O_3
Ni-0.5	37.5	22.5	15	72	5.1	0.5	1.5
Ni-1.0	37.5	22.5	15	72	5.1	1.0	1.0
Ni-1.5	37.5	22.5	15	72	5.1	1.5	0.5
Ni-2.0	37.5	22.5	15	72	5.1	2.0	0.0

1.2 表征

采用差示扫描量热仪(DSC, STA 449F3, Netzsch, Germany)分析基础玻璃的析晶行为。将水淬玻璃研磨过筛,以Al_2O_3为参比物,在5、10、15、20 ℃/min升温速率下由室温加热至1 200 ℃,测定玻璃特征温度。利用X射线衍射仪(XRD, SMARTLAB SE, Japan)分析玻璃陶瓷的物相组成。测试条件为:Cu靶Kα辐射,电压40 kV,电流30 mA,扫描范围$2\theta = 20°$~$80°$。采用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS, Germany)观察样品的显微形貌。将玻璃陶瓷块体置于5 vol% HF溶液中腐蚀60 s,去离子水清洗、干燥后,表面喷金处理。通过配套能谱仪(EDS)分析微区化学成分。借助傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Bruker, Germany)分析玻璃结构。取水淬玻璃样品研磨过200目筛,与KBr按质量比1:8混合研磨,压片后在400~4 000 cm^{-1}范围内测试。采用阿基米德排水法测量玻璃陶瓷的体积密度。采用显微硬度计(HVS-1 000,上海材料试验机厂,中国)测试样品的维氏硬度,载荷200 g,保压10 s。

2 结果与讨论

2.1 差示热分析

析晶活化能图1为不同NiO/Cr_2O_3掺量样品(Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5、Ni-2.0)在5、10、15、20 ℃/min升温速率下的DSC曲线。由图1可知,所有样品均呈现单一明显的析晶放热峰,表明其析晶过程主要为单一晶型转变。随着升温速率提高,各样品析晶峰温度(T_c)均向高温方向移动,峰形逐渐变得尖锐。这是由于升温速率增加导致单位时间内热效应增强,热流信号响应更为敏感所致[8]。

表2汇总了各样品的析晶特征温度及析晶动力学参数。在5 ℃/min升温速率下,Ni-0.5至Ni-2.0的析晶温度依次为926、931、937、942 ℃,表明同一升温速率下,随NiO掺量增加(对应Cr_2O_3掺量减少),析晶温度呈逐渐升高趋势。采用KISSINGER法[9]和AUGIS-BENNETT法[10]计算样品的析晶活化能(E_c),结果列于表2所示。Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5、Ni-2.0的析晶活化能分别为407.4、344.2、301.8、449.0 kJ/mol。随NiO掺量增加,析晶活化能呈先降低后升高趋势,在Ni-1.5时达到最小值(301.8 kJ/mol),表明适量NiO掺杂可降低析晶势垒,促进析晶,但当NiO掺量继续增加时,活化能显著升高,析晶难度增大。

图1中5 ℃/min升温速率下Ni-1.5的析晶温度为986 ℃,该数据可能因测试过程中样品受热不均导致,已通过重复实验验证整体变化趋势可靠。

表2 Ni-x(x=0.5、1.0、1.5、2.0)玻璃样品析晶温度和活化能

Table 2 Crystallization temperature and activation energy of Ni-x (x = 0.5、1.0、1.5、2.0) glass samples

		Ni-0.5	Ni-1.0	Ni-1.5	Ni-2.0
析晶温度T_c/℃	5 ℃/min	926.0	931.0	937.0	942.0
	10 ℃/mn	945.0	950.0	956.0	962.0
	15 ℃/mn	959.0	964.0	986.0	972.0
	20 ℃/mn	965.0	976.0	977.0	979.0
E_c/(kJ·mol^{-1})		407.4	344.2	301.8	449.0

2.2 物相组成分析

图2为Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5、Ni-2.0样品在800、850、900 ℃热处理温度下的XRD图谱。在800、850 ℃热处理后,所有样品均未出现明显的晶体衍射峰,仅呈现典型的非晶态漫散包,表明在此温度区间玻璃基质尚未发生明显析晶,仍保持非晶态结构。当热处理温度升高至900 ℃时,样品开始出现明显的晶体衍射峰。其中,Ni-0.5样品的衍射峰最为显著,主晶相为透辉石($Ca_4Mg_{2.8}Al_{2.4}Si_{6.8}O_{24}$,PDF#96-900-5 279),次晶相为尖晶石($Mg_{7.51}Al_{16.33}O_{32}$,PDF#96-900-2 169)。随着NiO掺量增加,Ni-1.0和Ni-1.5样品的衍射峰强度逐渐减弱,至Ni-2.0样品时,晶体衍射峰基本消失,样品重新呈现非晶态特征。上述结果表明,NiO与Cr_2O_3的相对含量对CMAS玻璃陶瓷的析晶行为具有显著影响。在固定总掺杂量的条件下,较高含量的Cr_2O_3(样品Ni-0.5)有利于透辉石和尖晶石相的析出;而随着NiO取代Cr_2O_3的比例增加,晶体析出能力逐渐减弱,当NiO掺量增至2.0 g且不含Cr_2O_3时(样品Ni-2.0),析晶被完全抑制。析晶活化能结果显示随着NiO的掺量逐渐增加,析晶活化能先减后增,且Ni-1.5样品析晶活化能最低,但XRD

结果显示样品 Ni–0.5 在合适温度下更易析晶，这可能与 Cr_2O_3 和 NiO 作为晶核剂对玻璃析晶的竞争/协同机制有关[11]。

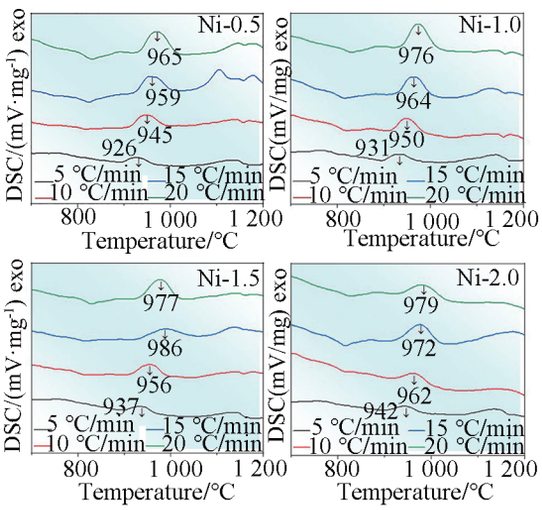


图 1 Ni–x(x=0.5、1.0、1.5、2.0)玻璃样品在不同升温速率下的 DSC 曲线图

Fig. 1 Crystallization temperature and activation energy of Ni–x(x = 0.5、1.0、1.5、2.0) glass samples

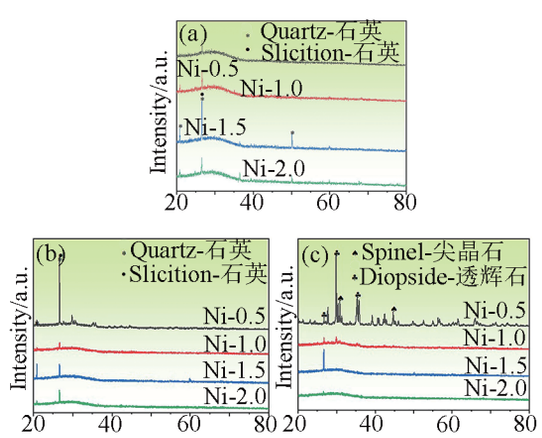


图 2 样品在(a) 800 ℃、(b) 850 ℃、(c) 900 ℃热处理温度下的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of samples after heat treatment at (a) 800 ℃; (b) 850 ℃; (c) 900 ℃。

2.3 显微形貌分析

图 3 为 900 ℃热处理后各样品的显微形貌图。其中，Ni–0.5 样品中可观察到大量发育完整的晶体颗粒，晶粒尺寸约为 2~5 μm，呈多面体形态均匀分布于玻璃基质中。结合 XRD 分析结果，可确认该晶相为透辉石与尖晶石。随着 NiO 掺量增加（Ni–1.0、Ni–1.5），样品中晶体数量逐渐减少，晶粒尺寸变小。当 NiO 掺量继续增加时（样品 Ni–2.0）时，样品中几乎观察不到晶体颗粒，重新呈现非晶态光滑断面形貌。该显微形貌演变规律与图 2 中 XRD 衍射峰强度变化趋势完全吻合，进一步证实 NiO 对 CMAS 玻璃陶瓷析晶具有抑制作用。

对 Ni–0.5 样品，在 900 ℃热处理后的 10 k 放大倍数下的晶粒区域进行 EDS 能谱分析，结果如图 4 所示。晶粒主要组成元素为 O、Mg、Al、Si、Ca，同时检测到少量 Cr 和 Ni。结合 XRD 物相鉴定结果，可确认富含 Cr 的晶粒为尖晶石相，尖晶石周围为透辉石相。说明重金属 Cr 主要固化于尖晶石中，而 Ni 则固化于晶体与玻璃相中，实现了重金属的稳定化。

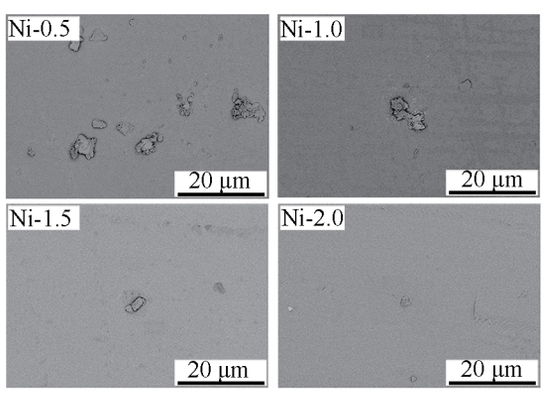


图 3 Ni–0.5、Ni–1.0、Ni–1.5、Ni–2.0 样品在 900 ℃热处理、2 k 放大倍数下的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of Ni–0.5、Ni–1.0、Ni–1.5 and Ni–2.0 Samples after heat treatment at 900 ℃ with a magnification of 2 k

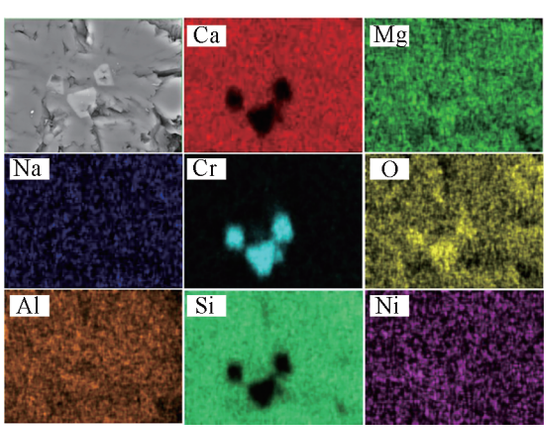


图 4 Ni–0.5 样品在 900 ℃热处理下的 EDS 图

Fig. 4 EDS map of Ni–0.5 sample after heat treatment at 900 ℃

2.4 红外光谱分析

图5为Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5、Ni-2.0水淬样品的傅里叶变换红外光谱(FTIR)。所有样品均在400~4 000 cm^{-1}范围内呈现6个特征吸收带,表明其具有相似的玻璃网络结构。其中,625 cm^{-1}处的吸收峰对应于O—Si—O键的弯曲振动[12];765 cm^{-1}附近的吸收峰归属于Al—O—Al键的弯曲振动或Si—O—Si键的对称伸缩振动[13];1 598 cm^{-1}附近的吸收峰归属于O—H键的弯曲振动;3 076、3 637 cm^{-1}附近的宽吸收峰则对应于O—H键的对称伸缩振动[14],可能与样品吸附少量水分有关。

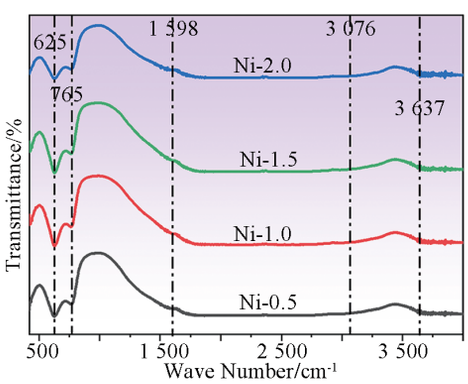


图5 水淬样品红外光谱图

Fig .5 Infrared spectrum of water-quenched sample

为定量分析玻璃网络结构的变化,对800~1 200 cm^{-1}附近的不对称伸缩振动峰进行高斯分峰拟合,如图6所示。根据硅酸盐玻璃结构理论,该吸收带可分解为不同Q^n结构单元的贡献(Q^n表示每个[SiO_4]四面体中桥氧数为n)。拟合得到Q^n结构单元的相对含量,计算玻璃网络的解聚度(DOD)[15],如式(1)所示:

$$NBO/T = 4\times Q^0 + 3\times Q^1 + 2\times Q^2 + 1\times Q^3. \quad (1)$$

表3汇总了各样品的解聚度计算结果。Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5、Ni-2.0的NBO/T值分别为2.13、1.38、1.99、2.16。随NiO掺量增加,解聚度呈现先下降后上升的趋势,表明玻璃网络聚合度先升高后降低。这一变化规律与2.1节中析晶活化能的变化趋势相反。这一现象表明,在本研究体系中,析晶行为不仅受网络聚合度控制,还受到Cr_2O_3成核作用的显著影响。Ni-1.5中Cr^{3+}可作为异质成核点,大幅降低析晶势垒,即使网络结构较为紧密,仍能促进晶体析出。而当Cr_2O_3完全缺失时(Ni-2.0),尽管网络聚合度最低,但因缺乏有效成核剂,析晶反而被抑制。

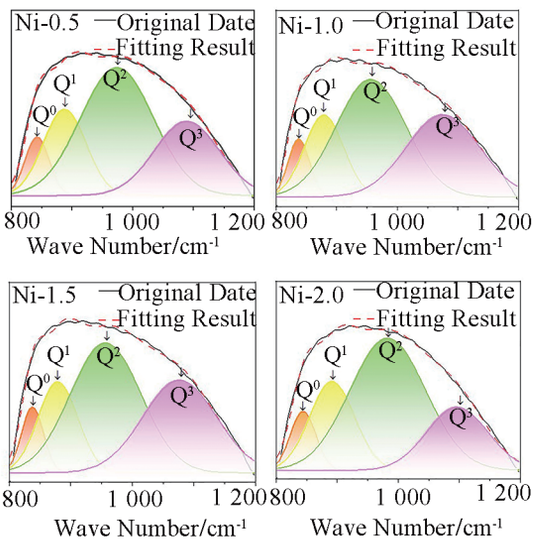


图6 Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5、Ni-2.0红外分析图

Fig. 6 Infrared Analysis Spectra of Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5 and Ni-2.0

表3 Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5、Ni-2.0解聚度

Table 3 Degree of depolymerization for Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5 and Ni-2.0

Sample	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	DOD
Ni-0.5	7.83	19.19	48.53	24.98	2.13
Ni-1.0	6.61	17.30	13.44	32.30	1.38
Ni-1.5	6.78	17.62	43.62	32.28	1.99
Ni-2.0	7.70	20.59	51.73	19.99	2.16

2.5 理化性质分析

图7为Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5、Ni-2.0样品在800、850、900 ℃热处理后的体积密度和显微硬度测试结果。结果表明随着NiO添加量的增加,玻璃陶瓷密度范围为2.69 ~ 2.91 g/cm^3,显微硬度从6.93增加到7.85 GPa。总体上,密度与硬度呈现正相关趋势。例如,850 ℃下Ni-1.0样品密度最大(2.91 g/cm^3),其硬度也处于较高水平为7.56 GPa;800 ℃下Ni-1.0样品密度最低为2.69 g/cm^3,其硬度也达到最小值为6.96 GPa。显微硬度随析晶程度提高而增加,当NiO掺量超过1.5 g时,由于析晶被抑制,硬度随NiO含量增加呈现下降趋势,与XRD结果一致。密度降低通常意味着结构疏松,原子堆积密度下降,从而导致显微硬度降低[16]。对比不同热处理温度下同一样品的性能变化,可以发现热处理温度对玻璃陶瓷的致密化和力学性能具有显

著影响[17]。以 Ni-0.5 为例，随热处理温度升高，密度由 2.75 增至 2.85 g/cm³，硬度由 7.24 增至 7.85 GPa，表明适当提高热处理温度有利于结构致密化。然而，对于高 NiO 掺量样品（Ni-2.0），900 ℃热处理后密度和硬度均较 800 ℃有所下降，这可能与其非晶态结构有关。

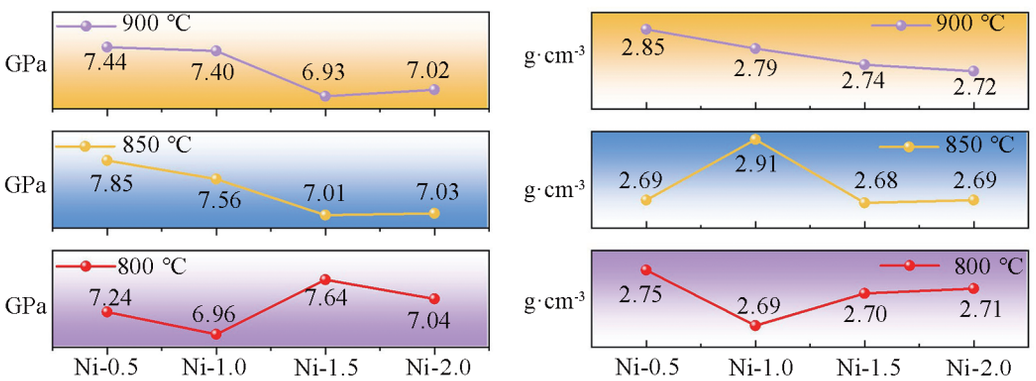


图 7　Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5、Ni-2 玻璃陶瓷不同热处理温度下硬度和密度图

Fig. 7　Hardness and density of Ni-0.5、Ni-1、Ni-1.5 and Ni-2 glass-ceramics at various heat treatment temperatures

图 8 和图 9 分别为玻璃陶瓷样品 Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5、Ni-2.0 玻璃陶瓷在 800、850 和 900 ℃热处理温度下的耐酸碱腐蚀结果。由图可知，NiO 在不同添加量下玻璃陶瓷的耐酸腐蚀性均大于 81%，耐碱腐蚀均大于 93%，说明玻璃陶瓷样品均具有优良的耐碱腐蚀性，最佳耐碱腐蚀样品为 800 ℃下 Ni-0.5，质量损失率为 1.35%。结合 2.2 节 XRD 和 2.3 节 SEM 分析，Ni-0.5 样品在 900 ℃热处理后，形成发育完整的透辉石和尖晶石晶相，致密的晶体结构有效阻碍了腐蚀介质的侵入，因此表现出优异的耐酸碱性能。而 Ni-2.0 样品在各温度下均未析晶，保持非晶态结构，原子堆积较为疏松，腐蚀介质更易渗透，导致质量损失率偏高。此外，所有样品的耐碱性能均显著优于耐酸性能，这是由于玻璃陶瓷中的硅氧网络在碱性环境中稳定性较高，而在酸性环境中易发生离子交换和网络断裂[18]。

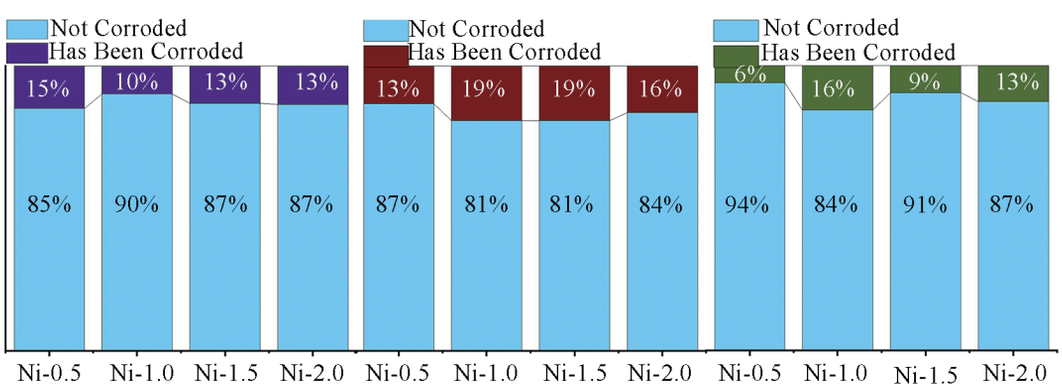


图 8　Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5、Ni-2 玻璃陶瓷不同热处理温度下耐酸图

Fig .8　Acid resistance of Ni-0.5、Ni-1、Ni-1.5 and Ni-2 glass-ceramics at different heat treatment temperatures

2.6　重金属固化效果分析

图 10 为基于 CMAS 的 Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5 和 Ni-2.0 玻璃陶瓷样品在不同热处理条件下的重金属铬和镍浸出浓度。热处理过程会引发重金属所处基质的物理化学性质发生显著改变，进而对重金属的浸出特性产生复杂而深远的影响。从机制层面来看，随着热处理温度的升高，一方面，基质中的有机物可能会发生分解、碳化等反应，改变其孔隙结构和比表面积，影响对重金属的吸附和固定能力；另一方面，一些无机矿物相可能会发生相变，导致

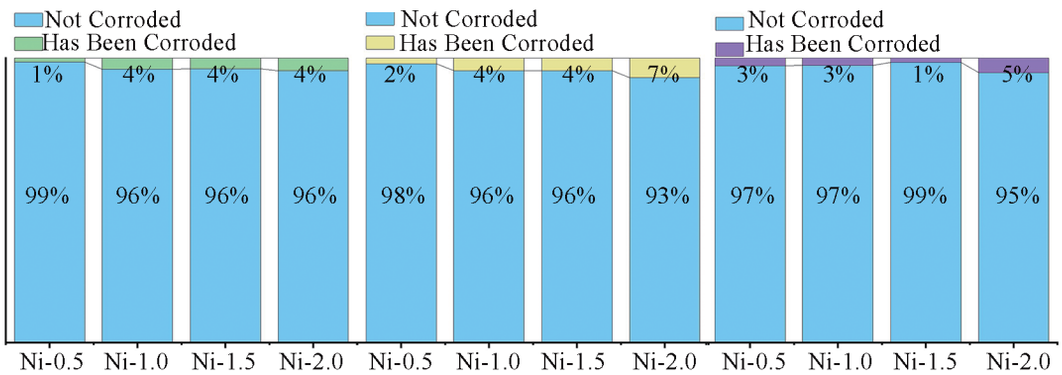


图9 Ni-0.5、Ni-1.0、Ni-1.5、Ni-2.0玻璃陶瓷不同热处理温度下耐碱图

Fig. 9 Alkali resistance of Ni-0.5, Ni-1.0, Ni-1.5, and Ni-2 .0 glass-ceramics at varying heat treatment temperatures

重金属的化学结合形态发生改变，从而影响其溶解性和浸出性[19]

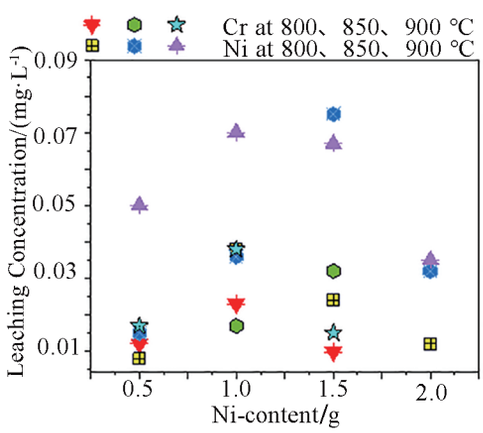


图10 玻璃陶瓷样品在3组热处理条件下重金属Cr、Ni浸出浓度

Fig. 10 Heavy metal (Cr and Ni) leaching concentrations from glass-ceramic samples under three heat treatment conditions

结果表明所有样品的Cr浸出浓度分布在0.010~0.038 mg/L范围内，Ni浸出浓度分布在0.005~0.076 mg/L范围内。根据《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)，Cr（总铬）的浸出浓度限值为15 mg/L，Ni的浸出浓度限值为5 mg/L。本研究中所有样品在不同热处理温度下的Cr和Ni浸出浓度均远低于国家标准限值，最低浸出浓度分别达到0.010 mg/L（Cr）和0.005 mg/L（Ni）。这表明CMAS玻璃陶瓷体系对重金属Cr和Ni具有优异的固化能力。

对比同一样品中Cr和Ni的浸出浓度，可以发现Cr的固化效果普遍优于Ni。以900 ℃下Ni-1.5样品为例，Cr浸出浓度为0.015 mg/L，Ni浸出浓度为0.067 mg/L。结合2.3节EDS分析，如图2.5所示，Cr主要富集于尖晶石晶相中，通过晶格取代进入晶体结构，固化更为稳定；而Ni在玻璃基质和晶相中分布较为均匀，部分Ni可能仍存在于非晶态区域，导致浸出浓度相对较高。热处理温度对重金属浸出行为具有显著影响。后续将通过第一性原理计算Ni^{2+}和Cr^{3+}在透辉石晶格中的占位能，进一步证实重金属固化机制。

3 结论

1)随NiO掺量增加，析晶活化能呈先降低后升高趋势，在NiO掺量1.5 g时达到最小值301.8 kJ/mol，表明适量NiO掺杂可降低析晶势垒。

2)热处理温度800、850 ℃下均未明显晶相；900 ℃热处理后，Ni-0.5样品析出透辉石和尖晶石，晶粒尺寸2~5 μm；随NiO掺量增加，衍射峰减弱、晶粒减少，Ni-2.0析晶完全抑制，证实过量NiO抑制析晶，EDS结果显示Cr主要固化于尖晶石相，而Ni则在晶相及残余玻璃相中均有固化。

3)FTIR分析表明，玻璃网络解聚度(NBO/T)为1.38~2.16，随NiO掺量增加先降后升，表明Cr_2O_3成核作用是促进析晶的主导因素。

4)样品密度2.68~2.91 g/cm³，显微硬度6.93~7.85 GPa，二者呈正相关，样品具有良好的耐酸碱腐蚀性能，耐酸率>81%、耐碱率>93%。

5)所有样品Cr、Ni浸出浓度均远低于国标限值(Cr≤15 mg/L，Ni≤5 mg/L)，最低分别为0.010 mg/L(Cr)和0.005 mg/L(Ni)。且当NiO/Cr_2O_3质量比为1:3时，重金属固化效果最佳，该固化效率满足危险废

物无害化处置要求，且制备的玻璃陶瓷性能符合建筑装饰材料的相关标准，具有良好的应用前景。

6）研究证实了CMAS体系可实现Ni和Cr的协同固化，Cr的存在可促进晶相析出，进而提高Ni的固化稳定性，二者不存在拮抗作用。

7）本研究仅考虑了NiO与Cr_2O_3两种组分的复合掺杂，未考虑实际固废中MnO、TiO_2等其他杂质组分的影响，且仅开展了短期浸出实验，未评估玻璃陶瓷在复杂环境下的长期固化稳定性。后续研究需进一步优化配方体系，开展长期老化实验和环境风险评估，为工业应用提供更全面的理论支撑。

参考文献：

[1] 吕韬，李秦灿，宁晓宇，等. 不锈钢厂含铬镍固废资源化利用实践[J]. 工业加热，2021，50(7)：24.

[2] 牛建敏，洪佳伟，臧翀，等. 化学还原-沉淀法对地下水中Cr(VI)和Ni^{2+}的去除效果研究[J]. 工业水处理，2026，46(2)：168.

[3] DENG L B，YAO B，LU W，et al. Effect of SiO_2/Al_2O_3 ratio on the crystallization and heavy metal immobilization of glass ceramics derived from stainless steel slag [J]. Journal of Non-Crystalline Solids，2022，593：121770.

[4] DENG L B，ZHOU Y H，LI T Y，et al. Crystallization behavior and heavy-metal-ion stabilization characteristics of fully waste-based glass-ceramics prepared from stainless steel slag and fly ash[J]. Ceramics International，2026，52(5)：6691.

[5] MA R，ZHANG Y X，OUYANG S L，et al. Effect of manganese on the structure of CMAS slag glass-ceramics [J].Journal of the Australian Ceramic Society，2024，60(3)：947.

[6] CHEN H，ZHANG M，ZHAO M，et al.Effect of La_2O_3-CeO_2 codoping on the microstructure and mechanical properties of tailing glass-ceramics[J]. Ceramics International，2024，50(5)：7636.

[7] LI Q，LIU B，LIU J L，et al. Review of glass-ceramics：solidification of toxic elements and durability [J]. Waste Management，2025，200：114764.

[8] 顾凤仙，朱雯，韩逸. 影响铸造铝合金差示扫描量热分析曲线的因素及曲线的应用[J]. 理化检验(物理分册)，2021，57(9)：20.

[9] KISSINGER H E.Reaction kinetics in differential thermal analysis[J].Analytical Chemistry，1957，29(11)：1702.

[10] AUGIS J A，BENNETT J E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of the kissinger method[J]. Journal of Thermal Analysis ，1978，13(2)：283.

[11] ZHANG X Z，ZHAO J H，LIU Y M，et al. Use of steel slag as carbonation material：a review of carbonation methods and evaluation，environmental factors and carbon conversion process[J]. Journal of CO_2 Utilization，2024，88：102947.

[12] HUANG S X，LI S，WU F N，et al.Effect of B_2O_3 on structure and properties of CaO-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 glasses[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials，2015，25(4)：816.

[13] PAL D，CHAKRABORTY A K，SEN S，et al.The synthesis，characterization and sintering of sol-gel derived cordierite ceramics for electronic applications[J]. Journal of Materials Science，1996，31(15)：3995.

[14] SAIKIA B J，PARTHASARATHY G. Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from assam and meghalaya，northeastern india[J]. Journal of Modern Physics，2010，1(4)：206.

[15] ZHAO S Z，LIU B，DING Y J，et al. Study on glass-ceramics made from MSWI fly ash，pickling sludge and waste glass by one-step process [J]. Journal of Cleaner Production，2020，271：122674.

[16] 陈宇昕，安胜利. 利用白云鄂博铁精矿铝土矿制备Fe-Al_2O_3复合材料的研究[J]. 内蒙古科技大学学报，2021，40(1)：45.

[17] 胡思佳，谢海磊，周坤，等. 一步法热处理温度对透明Li_2O-Al_2O_3-B_2O_3-La_2O_3系微晶玻璃结构与性能的影响[J]. 硅酸盐通报，2026，45(1)：288.

[18] 张宇轩. 酸碱水溶液中微晶玻璃结构对其腐蚀行为影响的研究[D].包头：内蒙古科技大学，2024.

[19] 周昊，许佳诺，周明熙，等. 高温熔融处理废弃SCR催化剂过程中的重金属固化研究[J]. 动力工程学报，2020，40(6)：492.

（责任编辑：祁鑫）

稀土对高碳中锰钢铸态组织、性能的影响*

王权[1,2],齐璘玉宇[3],李强[1],魏文强[1],孙磊[1]
(1.内蒙古中天宏远稀土新材料股份公司,内蒙古 包头 014010;2.内蒙古科技大学 材料科学与工程学院,内蒙古 包头 014010;3.包钢勘察测绘研究院,内蒙古 包头 014010)

摘 要:采用真空感应电炉炼钢,开展成分测定、力学性能检测、金相观察和理论分析,系统研究了稀土在高碳中锰钢中的赋存状态和存量的变化规律,及其对钢的硫化物、氧化物夹杂、微观组织及性能的影响作用机制。研究发现,对于铸态高碳中锰钢而言,加入大量的稀土并不能增加钢中的固溶稀土含量,固溶稀土含量保持在0.003 5%以下。稀土加入能够净化高碳中锰钢钢液,变质夹杂物。少量固溶稀土可以细化一次枝晶的尺寸,缩小柱状晶区,扩大等轴晶区,抑制网状和针状碳化物的析出。在本实验条件下,铸态高碳中锰钢中稀土最佳加入量为0.20%~0.25%,此时铸态高碳中锰钢塑性和常、低温冲击韧性得到显著改善。

关键词:稀土;高碳中锰钢;微观组织;硫化物夹杂;氧化物夹杂;性能
中图分类号:TB146.45 **文献标识码**:A
文章编号:2095-2295(2026)02-0134-07 **DOI**:10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.02.005

The effect of rare earth elements on the as cast microstructure and properties of high carbon medium manganese steel

WANG Quan[1,2], QI Linyuyu[3], LI Qiang[1], WEI Wenqiang[1], SUN Lei[1]
(1. Inner Mongolia Zhongtian Hongyuan Rare Earth New Materials Co., Ltd., Baotou 014010,China; 2. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010,China; 3. Baotou Survey and Mapping Research Institute,Baotou 014010,China)

Abstract: Through vacuum induction electric furnace steelmaking, composition determination, mechanical property testing, metallographic observation, and theoretical analysis, the occurrence state and variation law of the quantity of rare earth in high-carbon medium-manganese steel, as well as its influence mechanism on the sulfide and oxide inclusions, microstructure, and properties of the steel, were systematically investigated. The research revealed that for as-cast high-carbon medium-manganese steel, adding a large amount of rare earth cannot increase the content of dissolved rare earth in the steel, and the content of dissolved rare earth remains below 0.003 5%. The addition of rare earth can purify the molten high-carbon medium-manganese steel and modify the inclusions. A small amount of dissolved rare earth can refine the size of primary dendrites, shrink the columnar crystal zone, expand the equiaxed crystal zone, and inhibit the precipitation of network and acicular carbides. Under the conditions of this experiment, the optimal addition amount of rare earth in as-cast high-carbon medium-manganese steel is 0.20%~0.25%. At this point, the plasticity and normal- and low-temperature impact toughness of the as-cast high-carbon medium-manganese steel are significantly improved.

Keywords: rare earth; high-carbon medium-manganese steel; microstructure; sulfide inclusions; oxide inclusions; properties

* **作者简介**:王权,男,教授级高级工程师,E-mail:13847267965@163.com
收稿日期:2025-11-30

磨损是机械零件的3种主要失效形式之一，是人类生产及生活中普遍存在的一种现象。由于磨损在生产生活中的存在，给国民经济造成非常大的损失。对于目前我国矿山、水泥、电力等行业使用的研磨设备（球磨机、棒磨机、半自磨机、自磨机等）来讲，其耐磨备件绝大部分仍然采用高锰钢来制作，可充分利用高锰钢在大能量冲击载荷作用下所产生的表面高强度[1-7]心部高韧性的合理匹配，来提高备件的使用寿命。但对于中、低冲击能量条件下工作的高锰钢备件，由于所受冲击力小不能硬化高锰钢表面，使备件磨损严重，降低使用寿命。因此，科技工作者通过降低高锰钢的碳、锰含量，研发出成分范围为0.80%~1.20%C、6.00%~9.50%Mn的中锰钢，弥补了高锰钢在中低冲击工况下耐磨性不足的缺点，经在生产实践中应用后收到了比较好的效果[8]。对于中锰钢而言，通过降低钢中锰含量来降低马氏体发生相变所需的驱动力，在较低冲击载荷作用下备件表面就能够产生应变诱导马氏体相变现象，强化了备件表面，降低了磨损[9]。据资料[10]介绍，将中锰钢（Mn7）应用在低、中冲击载荷工况下的球磨机衬板、中小型破碎机衬板及破碎机板锤时，与使用高锰钢相比耐磨性提高了60%以上。但对于已研究的成果而言，在降低了钢中碳含量的同时也降低了奥氏体中固溶的碳含量，致使中锰钢的基础强度较低，对备件的初期耐磨性不利。为了利用现有中锰钢所具有的易发生应变诱发马氏体相变的特性，同时又提高中锰钢的基础强度，本研究以高碳中锰钢为研究对象，充分利用稀土在不同类型钢中抑制碳元素扩散、净化钢液[11-12]、变质夹杂[13-14]、细化晶粒、改变相变行为等功能，提高钢材综合力学性能的作用原理[15-21]，来研究稀土对铸态高碳中锰钢凝固组织、碳化物形态、夹杂物形貌及组织和不同温度下力学性能的影响。

1 研究方法

1.1 材料制备

实验原料采用高碳锰铁、废钢、硅铁、铝线和粒度为10~20 mm（La+Ce）混合稀土合金，利用型号为DDVIF-25-60-5、真空度10 Pa的25 Kg感应电炉炼钢，钢水熔炼温度为1 500~1 550 ℃，待钢水熔化后采用铝脱氧，脱氧后加入稀土合金。钢水镇静15 min后采用金属膜浇铸，浇铸温度为1 400~1 450℃，浇铸的铸锭尺寸为160 mm×75 mm×250 mm，钢水浇铸结束后在真空状态下空冷到300 ℃以下破真空取出。

1.2 分析方法

1.2.1 化学成分及稀土存量分析

化学成分分析采用CS-44碳硫分析仪分析钢中碳、硫含量；Optima5 300 DV等离子光谱仪分析钢中硅、锰含量及钢中稀土总量，采用无水电解液低温电解法测定夹杂物中的稀土含量，二者之差即为钢中的固溶稀土含量。电解液为1%无水氯化锂+5%三乙醇胺+5%乙二醇+乙醇溶液，电解温度为-15 ℃，电解电流为0.03~0.04 A。

1.2.2 铸锭一次枝晶的腐蚀及测量

将浇铸好的钢锭沿宽度中线纵向切开，经刨床、磨床加工至表面粗糙度*Ra*为0.8 μm，采用10%~20%的高硫酸铵水溶液对试样进行腐蚀，把腐蚀后的截面按图1进行间距27 mm六等分，采用游标卡尺测量一次枝晶长度。

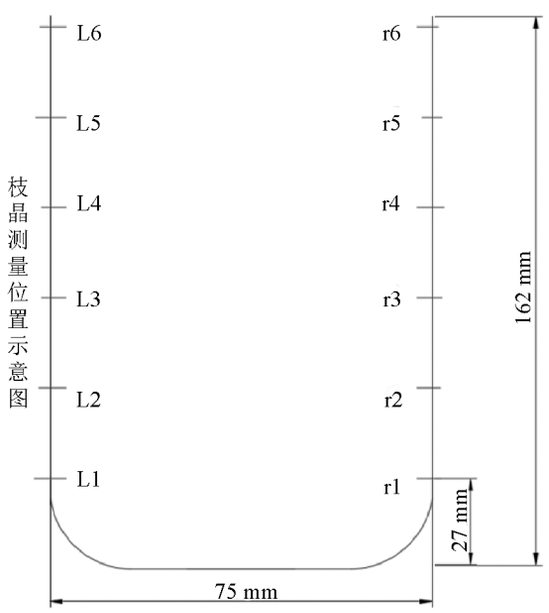


图1 一次枝晶测量方法图

Fig.1 Schematic diagram of primary dendrite measurement method

采用型号为4XC-TV金相显微镜观测实验钢的夹杂物和组织状况。

1.2.3 力学性能测定

力学性能试样在铸锭中部沿高度方向截取，具体位置为宽度1/2和厚度1/4处，其取样位置如图2所示。拉伸实验装置为5 989、600 kN电子万能材料试验机，冲击实验装置为NI、750 J材料冲击试验机

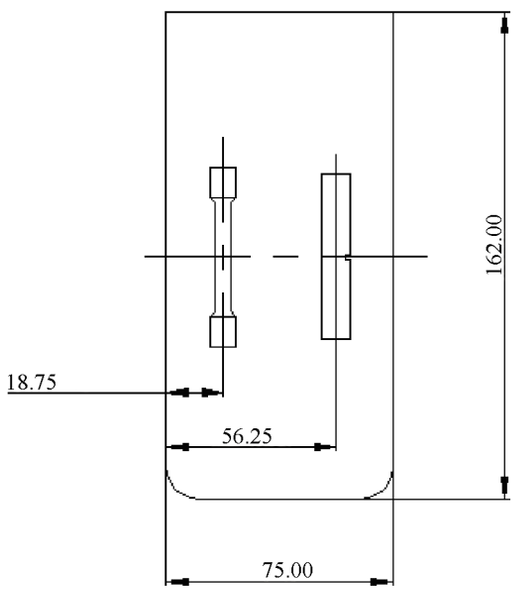


图2 力学性能取样位置图

Fig.2 Schematic of sampling locations for mechanical properties

和型号为CWD-196T低温箱。

2 实验结果分析及讨论

2.1 实验钢化学成分及稀土在钢中的赋存状态与存量

表1为实验钢的实际化学成分，图3为稀土在钢中赋存状态及存量。由表1和图3看出，对于高碳中锰钢而言，稀土主要以稀土夹杂物形态存在于钢中，夹杂物中稀土含量占稀土残留量的90%以上。高碳中锰钢中的固溶稀土含量很小，除3#、4#、5#试样的固溶稀土含量达到0.003 5%、0.002 1%和0.001 4%外，其余试样均小于0.001 0%，并且随着稀土加入量的增加，钢中的稀土固溶量先增加后降低。由图3可知，高碳中锰钢中稀土残留总量和夹杂物中稀土含量具有相似的变化规律，即随着稀土加入量的增加，钢中稀土残留总量和夹杂物中稀土含量逐渐增大，在稀土加入量最大时达到最大值，分别为0.104 4%和0.103 0%，此时钢中的固溶稀土含量仅为0.001 4%。本实验中钢中稀土固溶量最大值出现在加入量为0.200 0%处，其固溶量达到0.003 5%。由此说明随着稀土加入量的增加，稀土与钢中的氧、硫发生反应的几率逐渐增加，导致钢中稀土残留量、稀土夹杂物数量和夹杂物中稀土含量不断增加，使钢中加入的稀土绝大部分形成了稀土夹杂物，降低了钢中稀土的固溶量。在稀土处理高碳中锰钢的生产过程中，稀土的加入量必须合理设计，加入量太多或太少，绝大部分稀土元素都与氧、硫等元素形成稀土夹杂物而消耗掉，使钢中固溶稀土量降低，起不到合金化的作用。

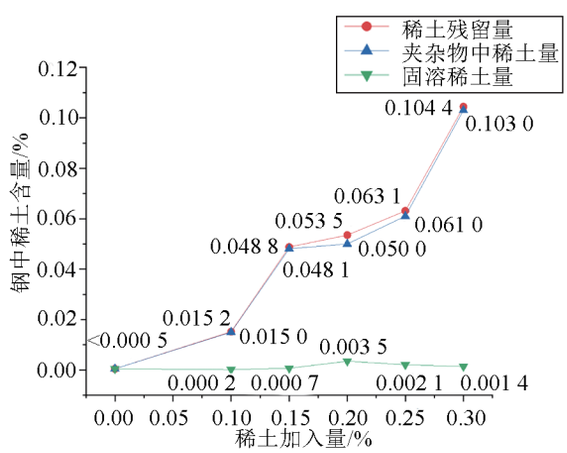


图3 稀土在钢中赋存状态及存量

Fig.3 State of existence and content of rare earth elements in steel

表1 实验钢化学成分结果

Table 1 Chemical composition of the experimental steel

实验钢编号	实验钢化学成分/%					稀土加入量/%	钢中稀土残留量/%	夹杂物中稀土量/%	钢中稀土固溶量/%
	C	Si	Mn	P	S				
0#	1.40	0.35	8.86	0.026 3	0.017	0.00	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5
1#	1.38	0.37	8.86	0.027 2	0.004	0.10	0.015 2	0.015 0	0.000 2
2#	1.39	0.38	8.56	0.026 0	0.003	0.15	0.048 8	0.048 1	0.000 7
3#	1.39	0.40	8.92	0.028 2	0.003	0.20	0.053 5	0.050 0	0.003 5
4#	1.35	0.42	8.44	0.027 2	0.004	0.25	0.063 1	0.061 0	0.002 1
5#	1.37	0.39	8.67	0.027 6	0.004	0.30	0.104 4	0.103 0	0.001 4

2.2 稀土对高碳中锰钢凝固枝晶的影响

图4为高碳中锰钢凝固枝晶宏观照片，图5为高碳中锰钢一次枝晶平均长度的变化规律。从图4试样一次枝晶的形貌看出，在高碳中锰钢中随着稀土含量（稀土固溶量）的增加，试样结晶过程中一次枝晶长度不断变短、变细，中心等轴晶区扩大。说明稀土加入高碳中锰钢中，活性稀土元素在钢液凝固过程中，会偏聚在钢液凝固前沿降低碳原子的扩散系数，阻碍一次枝晶的二维生长速度，细化一次枝晶，扩大中心等轴晶区。采用游标卡尺按图1方法测量得出，未加稀土的0#试样的一次枝晶最长，其单侧平均长度达到了22.50 mm。随着钢中稀土加入量的增加，一次枝晶平均长度出现先变短后增长的变化规律，见图5。这种变化规律与钢中稀土固溶量的变化规律相同。说明在钢中影响一次枝晶长度的主要因素是钢中固溶稀土，而与稀土加入量的多少无关。

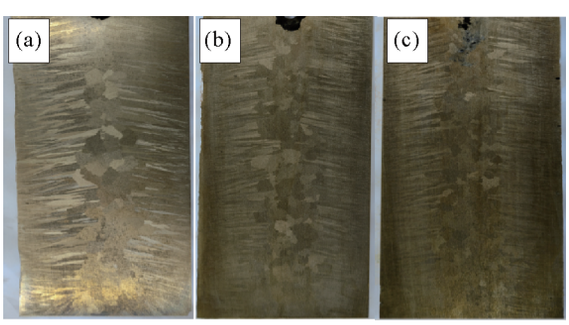


图4 高碳中锰钢一次枝晶宏观形貌

Fig.4 Macro-morphology of primary dendrites in high-carbon medium-manganese steel

(a)0#试样；(b)2#试样；(c)3#试样。

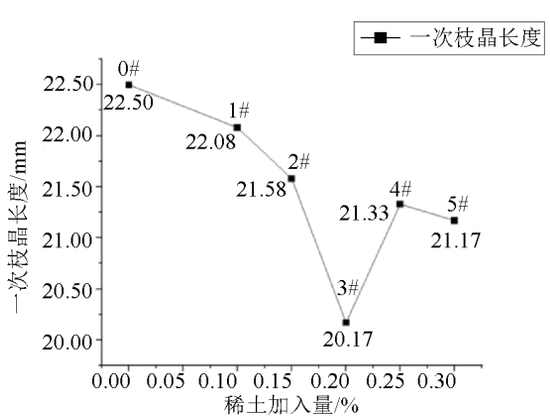


图5 高碳中锰钢一次枝晶的平均长度

Fig.5 Average length of primary dendrites in high-carbon medium-manganese steel

2.3 稀土对高碳中锰钢夹杂物的影响

针对实验钢内部夹杂物采用ASTM标准评级图进行评级，结果见表2，夹杂物显微照片见图6。从图6可知，随着稀土的加入及加入量的增加，高碳中锰钢中的氧化物、硫化物夹杂的级别和形态均发生了变化，即稀土降低了氧化物、硫化物夹杂的级别和污染度，夹杂物的形态由未加稀土0#样的细长条、集中分布态向加稀土后的椭球形、球形转变，当稀土加入量达到0.3%（5#样）后，由于稀土加入量过大，也会造成钢内部的污染度增加。由此说明稀土加入高碳中锰钢中，一方面对钢中夹杂物有变质作用，随着稀土加入量的增加，变质作用效果越明显。另一方面净化了钢液，减少了单位面积钢中夹杂物的数量，降低了钢的污染度。但加入量不宜过大，否则又会增大污染度。

表2 高碳中锰钢夹杂物级别

Table 2 Grading of indusions in high-carbon medium-manganese steel

试样编号	0#	1#	3#	5#
硫化物/级	2.0	1.0	0.5	1.0
氧化物/级	1.5	0.5	0.5	1.0

2.4 稀土对高碳中锰钢铸态组织的影响

图7为高碳中锰钢经4.000 0%硝酸酒精腐蚀后的铸态组织，0#、1#试样的组织均为奥氏体+网状渗碳体+针状渗碳体，相比之下，1#试样的网状渗碳体和针状渗碳体量较0#试样少。3#、5#试样的组织为奥氏体+颗粒状渗碳体+断网状渗碳体+极少量针状渗碳体，且5#试样的碳化物较3#试样粗大。由此说明稀土加入高碳中锰钢中，与碳元素产生交互作用的主要是固溶稀土元素，这些固溶于钢中的稀土元素和碳元素发生交互作用后，降低碳元素在钢中的扩散系数，抑制了碳的扩散，减少了单位时间内碳化的形成数量，改变了铸造状态下碳化物的形态。就本实验条件而言，随着固溶稀土含量（而非加入量）的增加，钢中碳化物的形态从细小的网状+针状向细小的断网状+颗粒状转化。在稀土加入量达到本实验的最大值0.300 0%时（5#样），此时钢中固溶稀土含量仅为0.001 4%，钢中碳化物又出现粗大现象，更进一步说明与碳发生交互作用的是钢中固溶稀土量，故在高碳中锰钢中稀土的加入量需要进行合理匹配，才能实现稀土加入的最佳化。

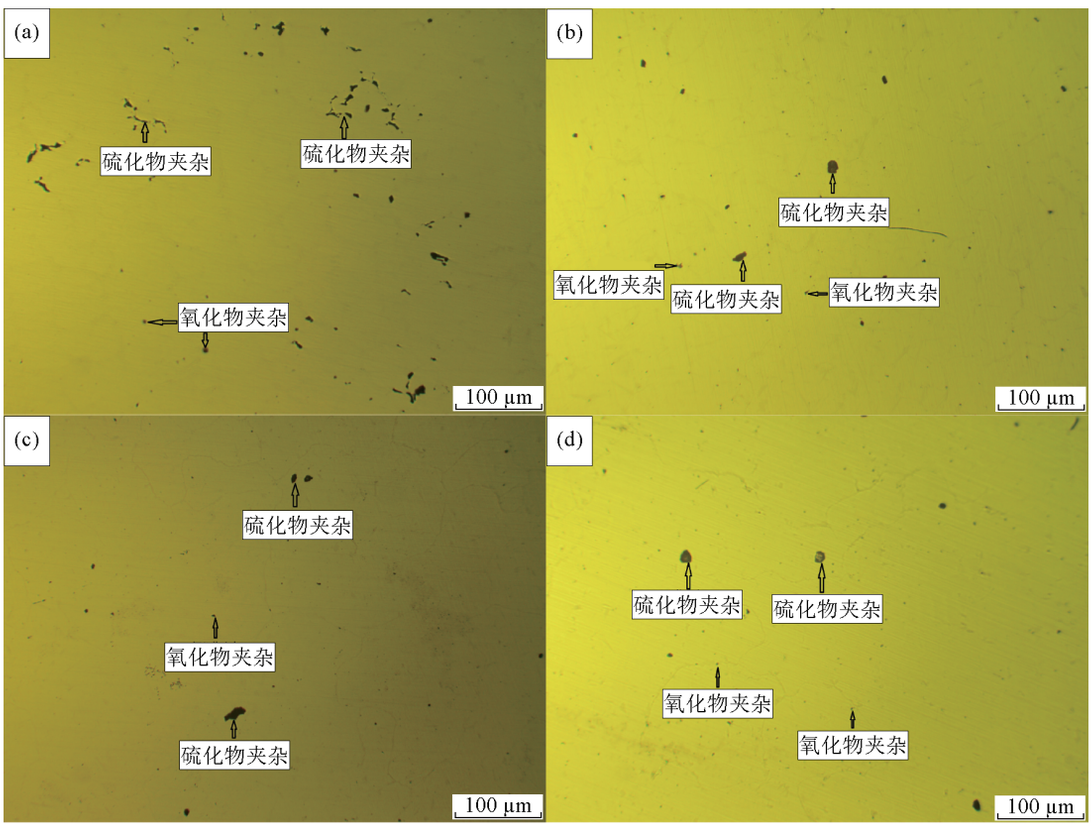


图6 高碳中锰钢铸态夹杂物形貌

Fig.6 Morphology of inclusions in as-cast high-carbon medium-manganese steel

(a)0#试样;(b)1#试样;(c)3#试样;(d)5#试样。

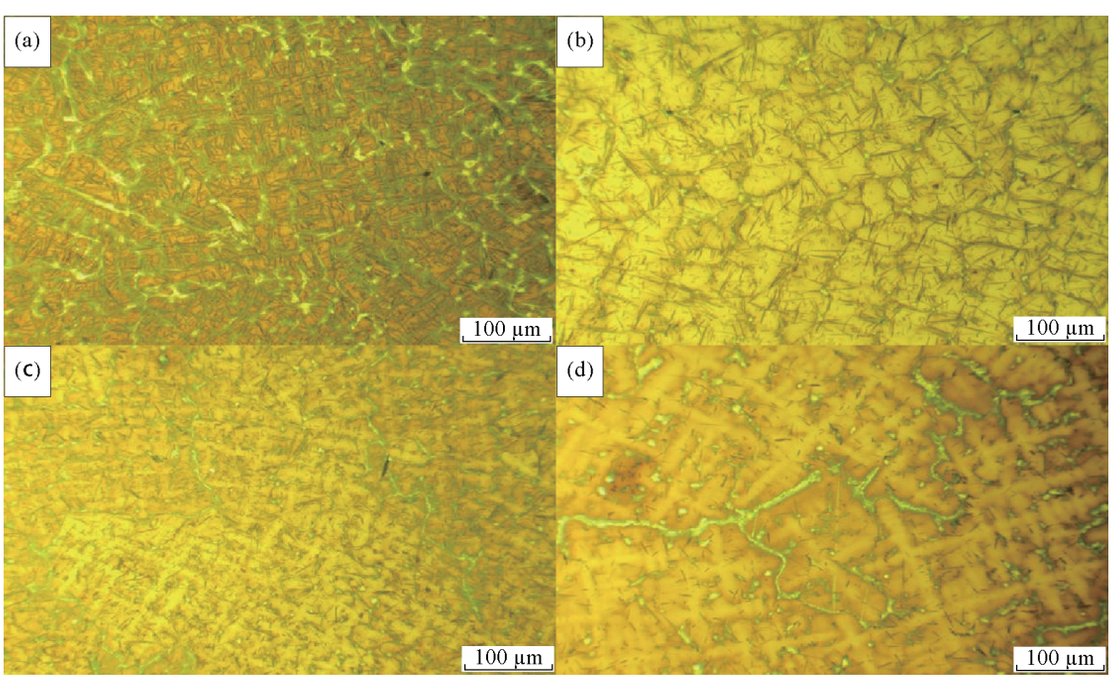


图7 高碳中锰钢铸态组织100x

Fig.7 As-cast microstructure of high-carbon medium-manganese steel 100x

(a)0#试样;(b)1#试样;(c)3#试样;(d)5#试样。

2.5 稀土对高碳中锰钢铸态力学性能的影响

2.5.1 强度指标

以未加稀土铸态试样的抗拉强度和屈服强度作为基准，则加稀土铸态试样的抗拉强度和屈服强度随稀土加入量的变化关系，如图8所示。由图8可知，在铸态高碳中锰钢中，随着稀土加入量的增加，铸钢的抗拉和屈服强度不断降低，这与已有研究[12,19]所得出的稀土对碳钢或合金钢强度的影响规律存在一定差别。在碳钢或合金钢中，其强化机制与钢中稀土的含量及存在形态密切相关，即稀土对于钢强度的影响主要是通过固溶和细晶强化而起作用，但效果有限，强度无论提高还是降低，幅度都不是很大。但本实验的研究对象是铸态高碳中锰钢，室温组织组成为奥氏体+碳化物，与其它研究领域如碳素钢、合金钢和工具钢等相比，在组织组成方面有所不同，不存在稀土减小珠光体片层间距及渗碳体片层厚度、促进碳氮化物细小弥散析出等强化作用，其细化晶粒的强化效果也不太明显。因此，在高碳中锰钢中真正影响钢强度的主要因素是，钢中固溶稀土偏聚在钢水的凝固前沿，阻碍了碳元素的扩散，抑制了钢水凝固过程中网状和针状碳化物的析出，改变了室温组织中奥氏体和碳化物之间的相对百分含量，使钢的抗拉强度和屈服强度均出现较大幅度的降低。

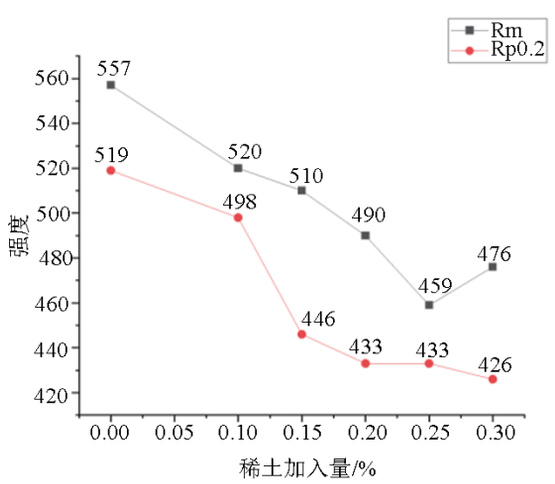


图8 高碳中锰钢铸态强度与稀土加入量关系

Fig. 8 Relationship between as-cast strength and rare earth addition in high-carbon medium-manganese steel

2.5.2 塑性指标

以未加稀土铸态试样的断后伸长率和断面收缩率作为基准，则加稀土铸态试样的断后伸长率和断面收缩率随稀土加入量的变化关系，如图9所示。由图9可知，随着稀土加入量的增加，试样的断后伸长率和断面收缩率均增加，在加入量为0.25%时达到最大值。说明在铸态高碳中锰钢中添加稀土后，一方面，通过稀土元素的净化和变质作用，改变了夹杂物的形貌，减少了夹杂物的数量；另一方面，通过稀土对碳元素的抑制作用，阻碍了网状和针状碳化物析出，改变了钢室温组织组成相的百分比，增加了高塑性相奥氏体的百分含量，进而提高了铸态高碳中锰钢的塑性指标。

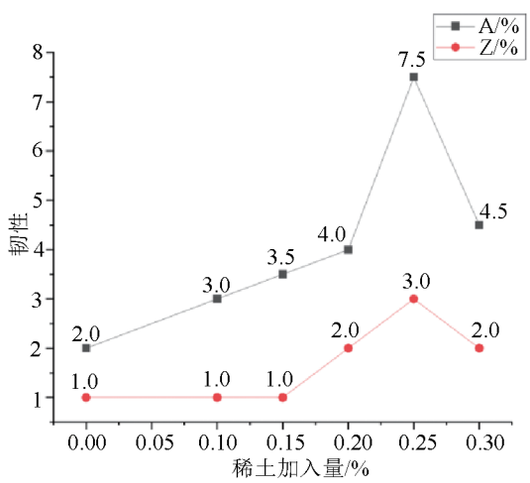


图9 高碳中锰钢铸态塑性与稀土加入量关系

Fig. 9 Relationship between as-cast plasticity and rare earth addition in high-carbon medium-manganese steel

2.5.3 冲击功

以未加稀土铸态试样在不同温度下U型缺口冲击韧性值作为基准，则加稀土铸态试样的相对冲击韧性值随稀土加入量的变化关系，如图10所示。对于高碳中锰钢铸态试样而言，稀土的加入提高了所有温度下试样的冲击韧性，尤以稀土加入量为0.25%试样提高幅度最大。不同温度下稀土加入量为0.25%试样冲击韧性与未加稀土试样相比，25℃时冲击韧性值提高了4.7 J；0 ℃时提高了9.2 J；-20 ℃时提高了5.5 J；-40℃时提高了6.1 J。众所周知，影响材料冲击韧性的主要因素包括，试样的致密度、基体组织、晶粒尺寸、夹杂物形状尺寸、夹杂物分布及夹杂物数量等。就本铸态高碳中锰钢而言，加入稀土元素后，首先降低了碳元素的扩散系数，使基体组织中碳化物的数量和存在形式发生了改变，即网状和针状碳化物变成断网状和点状，减

少了碳化物的百分含量；其次是变质了夹杂物，使夹杂物从长条状变为圆或椭圆型；再者是净化了钢液，减少了钢中夹杂物的数量。综合以上3种因素的影响，稀土的加入能够改善不同温度下铸态高碳中锰钢U型缺口冲击韧性。

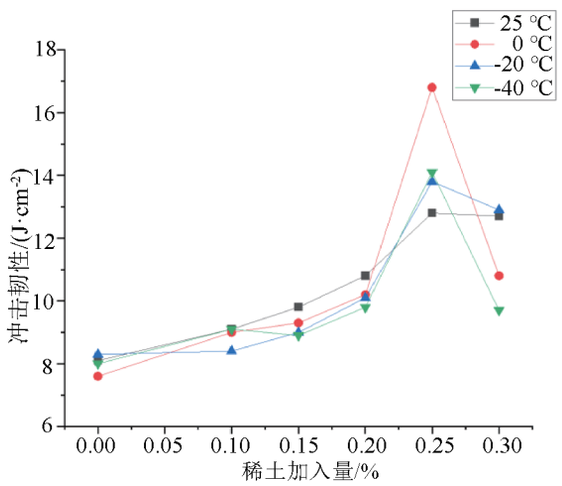


图10 高碳中锰钢铸态冲击韧性与稀土加入量的关系

Fig.10 Relationship between as-cast impact toughness and rare earth addition in high-carbon medium-manganese steel

3 结论

仅对于铸态高碳中锰钢而言，加入大量的稀土并不能增加钢中的固溶稀土含量，固溶稀土含量均保持在0.003 5%以下，稀土最佳加入量为0.20%～0.25%。

稀土能够阻碍高碳中锰钢凝固过程中一次枝晶的生长，细化一次枝晶，缩小结晶的柱状晶区扩大等轴晶区。稀土能够净化钢液，改变硫化物、氧化物夹杂的形态。在冷却过程中稀土能够抑制网状、针状碳化物的析出，形成奥氏体+极少量碳化物室温组织。

稀土能够降低铸态高碳中锰钢的抗拉强度和屈服强度，增加断面收缩率和延伸率，提高常温和低温冲击韧性。

参考文献：

[1] ALEDER P H. Strain hardening of had field manganese steel[J]. Metall Trans, 1986, 17(A): 1725.

[2] ROGHAVAN K S. Nature of the woek-hardening behav - ior I had field manganese steel[J]. Trans AIME, 1969, 245: 1569.

[3] 王兆昌. 奥氏体锰钢的综合加工硬化机理[J]. 钢铁研究学报, 1994, 6(1): 77.

[4] 陈希杰. 高锰钢[M]. 北京：机械工业出版社, 1988: 58.

[5] 石德珂, 刘军海等. 高锰钢的变形与加工硬化[J]. 金属学报, 1989, 4: B282.

[6] 朱瑞富, 李士同, 刘玉先, 等. Fe-Mn-C合金中的C-Mn偏聚及其对相变和形变的影响[J]. 中国科学, 1997, 3: 193.

[7] 许云华, 熊建龙, 陈瑜眉, 等. 冲击接触加载下高锰钢表层纳米结构及其特异耐磨性[J]. 自然科学进展, 2001, 11(3): 282.

[8] 刘鼎胜, 赵金山, 郭建华. 加铬中锰钢衬板的生产实践[J]. 铸造技术, 2011, 32(4): 589.

[9] 谢敬佩, 李庆春, 何镇明. 铸造复合中锰奥氏体钢的耐磨性[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 1999, 20(1): 5.

[10] 何镇明, 付绍伯, 姜启川, 等. 化学成分及热处理对奥氏体锰钢性能的影响[J]. 吉林工业大学学报, 1987, 2: 128.

[11] 李声延, 孙乐飞, 吕瑞国, 等. LaCe稀土在桥梁钢中的应用[J]. 稀土, 2023, 44(2): 110.

[12] 史学红, 杨礼林, 夏明, 等. 稀土Ce含量对4Cr5MoSiV1钢中夹杂物的变质作用[J]. 金属热处理, 2022, 47(11): 223.

[13] 田方铖, 高雪云, 曹悦, 等. 稀土对Ni-Al系马氏体时效钢中夹杂物的改性作用[J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(6): 151.

[14] 黄宇, 成国光, 谢有. 稀土Ce对钎具钢中夹杂物的改质机理研究[J]. 金属学报, 2018, 54(9): 1253.

[15] 孟晓亮, 于彦冲, 康键, 等. 稀土对A572.Gr65钢夹杂物及低温冲击性能的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(11): 15.

[16] 蒋月月, 王昭东, 邓想涛. 铈对低合金超高强钢马氏体相变行为的影响[J]. 钢铁, 2020, 55(6): 84.

[17] 宿成, 冯光宏, 智建国, 等. 稀土对耐磨板NM400低温冲击韧性的影响[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(12): 1289.

[18] 李建国, 贾冬生, 赵银虎, 等. 稀土Ce对32MnMoNiCu铸钢微观组织与力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2025, 50(1): 47.

[19] 宋冉, 赵文倩, 包喜荣, 等. 稀土元素Ce及热处理对过共析轨钢组织及力学性能的影响[J], 金属热处理, 2022, 47(12): 162.

[20] 宋操, 王晓东, 包喜荣, 等. Ce对30MnNbRE钢淬火回火微观组织和力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2023, 48(9): 143.

[21] 宋延沛, 林小丽, 陈丹萍, 等. 稀土复合添加剂在近净成型热锻模具钢中的作用研究[J]. 稀土, 2024, 45(5): 90.

（责任编辑：祁鑫）

新型旋流式中间包内钢液混合特性的数值模拟研究*

王伟[1],赫文秀[1*],阮飞[2]
(1.内蒙古科技大学 化学与化工学院 内蒙古 包头 014010;
2.内蒙古科技大学 稀土产业学院 内蒙古 包头 014010)

摘 要:针对旋流式中间包传输特性缺乏系统的研究,以矩形中间包为基础,设计了一种新型旋流式中间包。该中间包采用坝堰组合和旋流室为主要控流装置,能够利用结构简单的单侧孔长水口在旋流室内形成旋流。采用Fluent软件模拟了不同结构参数条件下中间包内钢液流动及混合特性。研究结果表明,该结构的中间包内钢液的平均停留时间在367.69~395.01 s之间,活塞区体积分数分布在8.7%~13.8%,死区体积分数分布在5.8%~13.2%,混合区体积分数分布在75.2%~84.8%。旋流室直径、旋流室高度、坝高度、堰高度及坝堰间距等结构尺寸参数分别为600、550、300、900、800 mm的中间包综合性能最优。

关键词:连铸; 中间包; 旋流室; 混合特性; 数值模拟
中图分类号:TF777.4 **文献标识码:** A
文章编号:2095-2295(2026)02-0141-06 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.02.006

The numerical simulation of molten steel mixing characteristics in the new swirl tundish

WANG Wei[1], HE Wenxiu[1], RUAN Fei[2]
(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China;
2. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: In view of the lack of systematic research on the transmission characteristics of swirling tundish, a new swirling tundish was designed based on T-type tundish. The dam, weir and cyclone chamber are the main flow control component in the new tundish, which can form eddy in cyclone chamber by using a simple nozzle with single-side outlet. FLUENT software was used to simulate the flow and mixing characteristics of molten steel in tundish under different structural parameters. The results show that the average residence time of molten steel is 367.69~395.01 s, the volume fraction of plug flow region is 8.7%~13.8%, the volume fraction of dead zone is in the range of 5.8%~13.2%, and the volume fraction of mixing region lies in 75.2%~84.8% in the tundish. The comprehensive performance of the tundish is optimal with the structural size parameters such as the swirl chamber diameter, swirl chamber height, dam height, weir height and dam weir spacing are 600mm, 550mm, 300mm, 900mm and 800mm , respectively.

Key words: continuous casting; tundish; swirl chamber; mixing characteristics; numerical simulation

中间包是连续铸钢过程中具有储钢、稳流、降压、分流及夹杂物去除等重要功能的过渡性容器,中间包的传输性能与控流装置关系密切。目前许多研究者主要针对具有坝堰组合、导流孔及湍流抑制器等作为控流装置的中间包开展了系列研究[1-9],而对于旋流式中间包的研究相对较

* **基金项目:**内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJY21381)。
作者简介:王伟,男,硕士研究生。
通信作者:赫文秀,女,教授,博士,E-mail:nmghwx@sina.com
收稿日期:2025-04-25

少。因此，本文以某钢厂矩形中间包为基础，设计了一种新型旋流式中间包，该中间包以坝堰组合和旋流室作为控流装置，能够利用结构简单的单侧孔长水口在旋流室内产生旋流流动，以促进夹杂物聚集上浮，提高铸坯质量。采用功能强大，应用广泛的数值模拟软件Fluent[10-11]对所设计的新型中间包进行了仿真研究，主要研究不同控流装置结构参数下中间包内钢液的流动、混合状况，从而得到综合性能优良的新型旋流式中间包结构参数，以期为新型连铸中间包的研究开发及相关生产实践提供参考。

1 研究方法及方案

1.1 中间包几何模型

以矩形中间包为基础设计了一种新型旋流式中间包，该中间包的3D几何模型如图1所示。

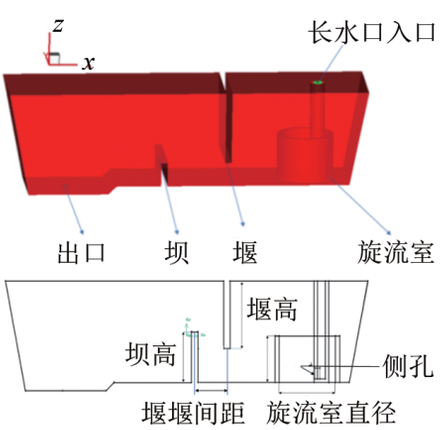


图1 中间包几何模型示意图

Fig.1 Schematic diagram of tundish geometric model

该中间包的出口和入口之间设置有坝堰组合结构，并且在大包注流区还增设了圆槽状旋流室，旋流室底部密闭并与中间包底部壁面紧密结合，旋流室顶部处于敞开状态，且旋流室内连接有一支特制的单侧孔长水口，侧孔形状为矩形，侧孔开孔方向与X坐标轴负方向成45°夹角，如图2所示。长水口整体竖直略高于中间包底面，上述坝堰组合与旋流室共同作为中间包的控流装置。旋流室和水口的相互配合可使注入旋流室内的钢液产生旋流，促进钢液的充分混合，和夹杂物的相互碰撞、长大及上浮去除。此外，坝堰组合的合理布置对于改善中间包传输性能也至关重要。因此，主要研究不同控流装置结构参数下中间包内钢液的流动与混合特性。中间包主要控流装置参数的选取方式可见表2中的研究方案，其他结构参数如表1所示。

表1 中间包其他结构参数(mm)

Table 1 Other structural parameters of tundish (mm)

参数	数值	参数	数值
顶部长度	4 500	高度	1 300
顶部宽度	1 200	长水口外径	180
底部长度	4 000	长水口内径	100
底部宽度	1 000	中间包出口内径	80
旋流室壁厚	50	坝堰厚度	80

1.2 主要控制方程

数值模拟过程中需要求解的主要控制方程组如下。

(1)连续性方程：

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = 0. \tag{1}$$

(2)实际流体流动方程：

$$\frac{\partial(\rho u_i u_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\mu_{\text{eff}}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)\right]. \tag{2}$$

(3)K-ε双方程：

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left[\rho u_i k - \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_k}\frac{\partial k}{\partial x_i}\right] = G_k - \rho\varepsilon. \tag{3}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left[\rho u_i \varepsilon - \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i}\right] = (G_1 \varepsilon G_k - C_2 \rho \varepsilon^2)/k. \tag{4}$$

式中：ρ为钢液密度，kg/m^3；x_i、x_j为i和j方向的坐标值，m；u_i，u_j为i和j方向的速度分量，m/s；P为压力，Pa；μ_t为湍流粘度系数，μ_{eff}为有效粘度系数，μ_l为层流粘度系数，Pa·s；C_1，C_2，C_μ，C_k，C_ε为经验常数，计算中采用Launder和Spalding推荐值[13]。此外，计算示踪剂扩散还需求解其他控制方程[12-13]。

2.3 研究方案

首先采用单指标法研究钢液注入速度v=2 m/s时，不同旋流室直径(D)、旋流室高度(H)、坝高度(HB)、堰高度(HY)、坝堰距离(L)参数条件下，中间包内钢液流动及混合状况，考察指标主要包括中间包出口钢液平均停留时间($\bar{t}$)、中间包内钢液活塞区体积分数(V_p)、混合区体积分数(V_m)、死区体积分数(V_d)，研究方案如表2所示。然后采用多指标综合分析法分析不同结构参数下中间包的综合性能。

表2 研究方案

Table 2 Research scheme

实验号	*D*/mm	*H*/mm	*HB*/mm	*HB*/mm	*L*/mm
1#	500	450	300	600	400
2#	500	550	400	700	600
3#	500	650	500	800	800
4#	500	750	600	900	1 000
5#	600	450	400	800	1 000
6#	600	550	300	900	800
7#	600	650	600	600	600
8#	600	750	500	700	400
9#	700	450	500	900	600
10#	700	550	600	800	400
11#	700	650	300	700	1 000
12#	700	750	400	600	800
13#	800	450	600	700	800
14#	800	550	500	600	1 000
15#	800	650	400	900	400
16#	800	750	300	800	600

1.4 模拟步骤及主要参数

首先对中间包几何模型进行合理的简化，然后利用Gambit软件建立中间包3D几何模型，并对几何体划分3D混合网格。其中，出口平面网格尺寸设置为10 mm，长水口等结构网格设置为10 mm，旋流室设置为30 mm，其余部分设置为40 mm。体网格总量约60万，网格扭曲度控制在0.8以下。之后，指定边界条件类型，并生成网格文件。将网格文件导入Fluent软件中，激活相应的物理模型，设定边界条件，中间包入口流速v=2 m/s，湍流强度I=10 %，中间包出口压力 P=1.01×10^5 Pa，钢液密度ρ=7 000 kg/m^3，粘度μ=5.3×10^{-3} Pa·s，示踪剂扩散系数D=1.1×10^{-8} m^2/s[14]，钢液所受体积力g=9.81 m/s^2，方向沿Z轴负向。流场求解采用SIMPLE算法，收敛标准为各控制方程残差小于1.0×10^{-4}，先模拟得到稳态流场，在此基础上利用组分输运模型模拟示踪剂非稳态扩散。

3 结果及讨论

3.1 中间包内钢液流场分布特点

计算得到的中间包内钢液迹线图如图2所示，图中各曲线表示中间包不同流体质点的运动轨迹，

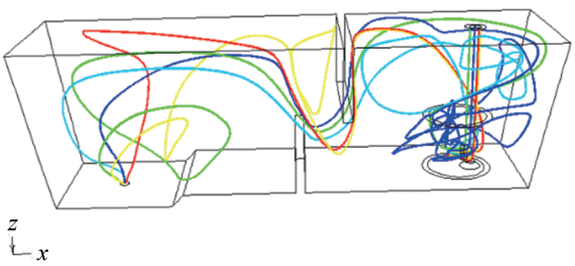


图2 中间包内钢液流动迹线图

Fig.2 Trajectory diagram of molten steel flow in tundish

由图2可以看出，高速钢液从长水口注入，由长水口侧孔流至旋流室。在特殊设计的长水口侧孔和旋流室内壁的共同作用下，钢液会在一定切向速度的作用下产生旋流，如图3所示，沿着旋流室内壁面顺时针旋转上升离开旋流室。离开旋流室的钢液依然具有一定的切向速度，在大包注流区内由于受到中间包内壁面的作用而呈不规则的旋流流动。该流动方式有利于继续促进钢液中夹杂物的相互碰撞长大和聚集上浮，但同时可能会造成一定的液面波动。而中间包内设置的坝堰结构将旋流控制在大包注流区内，尽量减小液面波动的不利影响。之后部分钢液绕过堰流入坝堰之间的区域，坝堰组合结构对钢液的流速具有一定选择作用，使得只有具有足够大的沿Z轴正向速度的钢液才能够顺利通过坝堰之间的区域进入中间包出口上方的区域内，其余钢液遇到坝之后，在坝的作用下返回大包注流区内，一定程度上抑制了短路流的产生。而在坝堰选择作用下，通过坝堰结构进入中间包出口上方区域内的钢液明显具有向上流动的趋势，之后迂回通过中间包出口，并注入下游结晶器，该流动方式使得钢液避免产生短路流的同时延长了钢液在中间包内的平均停留时间，促进夹杂物的聚集上浮，减少连铸生产中由高熔点脱氧夹杂物引起的絮流事故的发生并提高铸坯质量。显然，由中间包内钢液迹线图和速度云图可知，中间包内钢水的实际流动状况与该中间包结构设计初衷相吻合，能够在一定程度上减少短路流的发展，延长钢液平均停留时间，促进夹杂物的聚集上浮，进而提高铸坯质量。

2.2 中间包内钢液平均停留时间

依据“刺激-响应”原理，计算中间包内示踪剂扩散时，在中间包入口处瞬间加入示踪剂，同时在中间包出口处监测示踪剂浓度，得到的中间包出口处典型的示踪剂浓度分布曲线（RTD曲线），如图4所示。

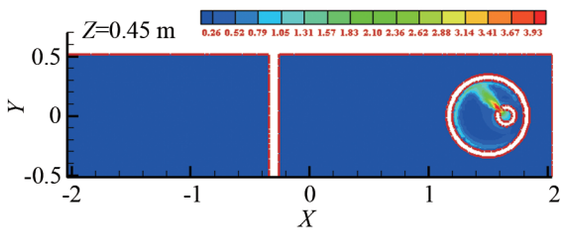


图3 Z=0.45m截面上钢液速度云图

Fig.3 Velocity contour of molten steel on Z=0.45 m section

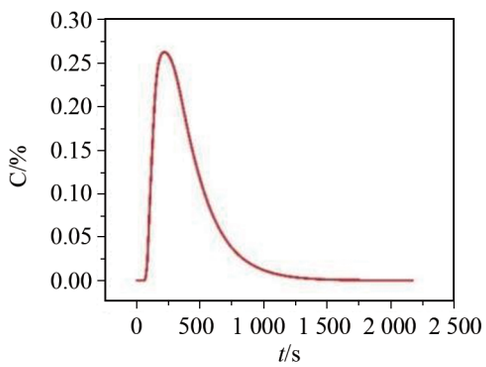


图4 典型的RTD曲线

Fig.4 Typical RTD curve

然后,通过式(4)对RTD曲线上的数据点进行数值积分运算,从而得到示踪剂(钢液)在中间包内的平均停留时间。

$$\bar{t}=\frac{\int ct\mathrm{d}t}{\int c\mathrm{d}t}=\frac{\sum ct\Delta t}{\sum c\Delta t}=\frac{\sum ct}{\sum c}. \tag{4}$$

式中:$\bar{t}$为平均停留时间,s;c为示踪剂浓度,t为时间,s。

按照式(4)计算得到的不同方案下中间包出口钢液平均停留时间如表3所示。

表3 各方案钢液平均停留时间

Table 3 Average residence time of molten steel for different schemes

方案	$\bar{t}$/s	方案	$\bar{t}$/s
1#	393.26	9#	371.92
2#	395.01	10#	367.69
3#	390.18	11#	379.81
4#	386.98	12#	384.64
5#	390.19	13#	372.69
6#	394.21	14#	375.81
7#	394.88	15#	373.83
8#	390.86	16#	377.15

由表3可知,不同方案下中间包出口的钢液平均停留时间在367.69~395.01 s范围内。各方案存在一定的差别,其中,2#方案的出口平均停留时间最长,而10#方案的平均停留时间最短。这主要是由于不同的旋流室和坝堰组合方式可以改变中间包内钢液的流动轨迹,平均停留时间随之发生改变。

在连铸生产实践中,通常希望钢液的平均停留时间足够长,从而促进中间包内夹杂物的聚集长大和上浮去除,以提高钢水洁净度和铸坯质量。

3.3 中间包内钢液混合特性

根据化学反应工程学相关理论[15],中间包内的流体区域可以划分为死区、活塞区、混合区。设中间包的总体积为V(m³)、死区体积为V_d(m³)、活塞流体积为V_p(m³)、混合流体积为V_m(m³),则死区体积分数为V_d/V、活塞区体积分数为V_p/V、混合区体积分数为V_m/V且$V_d/V+V_d/V+V_d/V$=100%。各区体积分数决定着中间包整体的混合状况,各区体积分数计算方法如下。

首先由式(5)和(6)分别计算理论平均停留时间(t_p)和无量纲时间(θ)。

$$t_P=\frac{V}{Q}, \tag{5}$$

$$\theta=\frac{t}{t_p}. \tag{6}$$

然后将计算得到的RTD曲线如图4所示转化为无量纲RTD曲线,如图5所示。

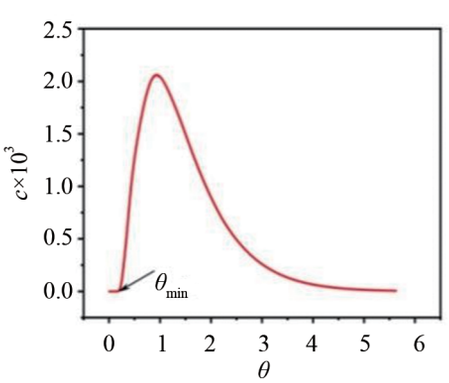


图5 典型无量纲RTD曲线

Figure 5 Typical dimensionless RTD curve

然后基于无量纲RTD曲线由式(7)~(10)计算得到中间包各区体积分数。

$$\frac{V_p}{V}=\theta_{\min}. \tag{7}$$

$$\frac{V_d}{V} = 1 - \bar{\theta}_c, \tag{8}$$

$$\bar{\theta}_c = \int_0^2 c\theta \mathrm{d}\theta \Big/ \int_0^2 c\mathrm{d}\theta, \tag{9}$$

$$\frac{V_m}{V} = 1 - \frac{V_P}{V} - \frac{V_d}{V}. \tag{10}$$

式中：$\theta_{\min}$为量纲最小停留时间，$\bar{\theta}_c$为无量纲平均停留时间。

按照上述算法计算得到的不同方案下中间包各区体积分数如表4所示。

表4 不同方案下中间包各区体积分数，%

Table 4 Volume fractions of different regions in tundish under different schemes

方案	V_p/V	V_d/V	V_m/V
1#	11.7	5.8	82.5
2#	10.9	6.8	82.3
3#	10.1	10.2	79.7
4#	9.3	10.8	79.9
5#	11.5	8.2	80.3
6#	11.8	5.9	82.3
7#	11.2	6.3	82.4
8#	10.1	8.7	81.1
9#	9.5	12.2	78.3
10#	9.3	13.2	77.5
11#	8.7	6.5	84.8
12#	10.1	6.7	83.2
13#	12.3	8.9	78.8
14#	13.5	6.9	79.6
15#	12.7	12.1	75.2
16#	13.8	6.1	80.1

由表4看出，各组方案中间包的活塞区体积分数分布在8.7 %~13.8 %。其中，11#方案活塞体积分数最小，而16#方案最大。混合区体积分数为75.2 %~84.8 %，其中，15#方案混合区体积最小，11#方案最大。死区体积分数介于5.8 %~13.2 %，其中，1#方案死区体积分数最小，而10#方案最大。

中间包死区内钢液流动缓慢，钢液混合不充分。不利于中间包内钢液温度和成分的均匀，不利于夹杂物去除和钢坯质量的提高。因此，实际生产中通常希望尽量减小中间包死区体积分数，这也是中间包设计中需要特别注意的技术指标。因此，这里重点关注中间包内死区体积分数。

3.4 中间包性能综合分析

以上分别从中间包内钢液平均停留时间和混合状况单方面评价了各方案下中间包的传输性能，而对于实际中间包而言，通常需要考虑其综合性能，因此，有必要对其综合性能进行客观评价，以探究本模拟条件下中间包最优参数组合。

对于中间包综合性能评价采用综合评分法，首先将中间包各出口钢液平均停留时间、死区体积分数两个指标分别按照式(11)和式(12)转化为各自的评分[16]。

$$\text{评分}A = \frac{\text{指标值} - \text{指标最小值}}{\text{指标最大值} - \text{指标最小值}} \times 100. \tag{11}$$

$$\text{评分}B = \frac{\text{指标最大值} - \text{指标值}}{\text{指标最大值} - \text{指标最小值}} \times 100. \tag{12}$$

$$\text{评分} = \frac{\text{指标最大值} - \text{指标值}}{\text{指标最大值} - \text{指标最小值}}.$$

其中平均停留时间按照式(11)计算，死区体积分数按照式(12)计算。然后将以上各指标视为同等重要，同一方案下各指标的评分取算术平均得到该方案下的总评分，结果如表5所示。

表5 各性能指标评分及总评分

Table 5 Scores of each performance indicator and total score

方案	平均停留时间/分	死区体积/分	综合/分
1#	94	100	97
2#	100	87	93
3#	82	41	61
4#	71	32	51
5#	82	67	75
6#	97	98	98
7#	100	92	96
8#	85	60	72
9#	16	14	15
10#	0	0	0
11#	44	90	67
12#	62	88	75
13#	18	58	38
14#	30	85	57
15#	22	15	19
16#	35	96	65

由表5可知，各方案中间包综合性能评分存在明显差异，其中，1#、2#、6#及7#方案评分均在90分

以上，明显高于其他方案，特别是6#方案评分最高，可达98分，综合性能最优。而其他方案评分均不足80分，特别是10#方案评分最低，为0分，综合性能最差。因此，最终确定本模拟条件下6#方案，即旋流室直径D=600 mm、旋流室高度H=550 mm、坝高度HB=300 mm、堰高度HY=900 mm、坝堰距离L=800mm，中间包综合性能最优，推荐用于指导热态实验研究。

3 结论

1）不同方案下中间包内钢液的平均停留时间在367.69~395.01 s范围内，其中2#方案平均停留时间相对较长，有利于促进夹杂物去除。

2）不同方案下中间包活塞区体积分数介于8.7 %~13.8 %，死区体积分数为5.8 %~13.2 %，混合区体积分数分布在75.2 %~84.8 %之间。1#方案的死区体积分数最小，有利于改善中间包传输性能。

3）6#方案（D=600 mm、H=550 mm、HB=300 mm、HY=900 mm、L=800 mm）总评分最高，综合性能最优，推荐用于指导热态实验研究。

参考文献：

[1] MOUMTEZ B, AHMED B, KAMEL T. Numerical in - vestigation of the fluid flow in continuous casting tundish using analysis of RTD curves[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2009, 16(2): 22.

[2] TOMASZ M, JACEK P. Optimization of two-strand industrial tundish work with use of turbulence inhibitors: physical and numerical modeling[J]. steel research international, 2012, 83(11): 1029.

[3] 刘艳贺，贺铸，刘双，等. 二流T型23t中间包控流装置的数值模拟和结构优化[J]. 特殊钢，2013，34(5)：5.

[4] 陈远清，彭家清，郭愚，等. 八流小方坯连铸中间包的数值模拟[J]. 钢铁钒钛，2014，35(4)：83.

[5] 罗辉，王宏杰，赵巍，等. 单流中间包温降行为数值模拟[J]. 辽宁科技大学学报，2014，37(2)：153.

[6] 王晨辉，马国军，程普红，等. 五流L型连铸中间包结构优化的数值模拟[J]. 铸造技术，2014，35(5)：1022.

[7] 王明辉，李京社，唐海燕，等. 基于RTD曲线优化八流中间包控流装置的研究[J]. 工业加热，2016，45(6)：49.

[8] 赵丹婷，刘爱强，仇圣桃，等. 带过滤器中间包流场的数学物理模拟和应用[J]. 钢铁，2017，52(1)：27.

[9] 李茂旺，李怡宏，董超. 流钢孔对中间包流体行为影响的数值模拟[J]. 中国冶金，2020，30(6)：55.

[10] 江帆. Fluent高级应用与实例分析[M]. 清华大学出版社：2008.

[11] SHENG D, CHEN D. Comparison of fluid flow and tem - perature distribution in a single-strand tundish with different flow control devices[J]. Metals, 2021, 11(5): 796.

[12] LAUNDER B E, SPALDING D B. The numerical com - putation of turbulent flows[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineer, 1974, 3(2): 269.

[13] 贺友多. 传输过程的数值方法[M]. 北京：冶金工业出版社，1991：7-10.

[14] CRAIG K J, DE KOCK D J, MAKGATA K W. Design optimization of a single-strand continuous caster tundish using residence time distribution data [J]. ISIJ International, 2001, 41(10): 1194.

[15] YOGESHWAR S, TOSHIHIKO E. Melt flow characterization in continuous casting tundishes[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 2007, 36(6): 667.

[16] 王新秀. 超大型缸套离心铸造过程数值模拟及工艺影响研究[D]. 黑龙江：哈尔滨工业大学，2021.

（责任编辑：师宝萍）

高比例磁铁精矿粉制备烧结矿的工艺优化研究*

张作良,孙野,陈韧,黄妍,李猛,李哲熙
(1.辽宁科技学院 冶金与材料工程学院,辽宁 本溪 117004;2.辽宁科技学院 辽宁省低品位非伴生铁矿优化应用重点实验室,辽宁 本溪 117004)

摘要:通过烧结杯实验对比基准期(精矿配比40%)与实验期(精矿配比67%)的烧结性能,发现当生石灰配比为6%时,烧结矿综合性能最优:转鼓强度达70.20%,固体燃料消耗降至36.76 kg/t,还原度指数84.48%,低温还原粉化率$RDI_{+3.15}$为79.83%。矿相分析显示,烧结矿以复合铁酸钙、赤铁矿、磁铁矿为主相,碱度R_2平均值2.07,FeO含量9.02%。研究成果为钢铁工业绿色低碳转型提供了关键技术支撑。

关键词:磁铁精矿粉;烧结矿;工艺优化;转鼓强度;还原性能
中图分类号:TF046.4 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)02-0147-07 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.02.007

Research on process optimization for preparation of sinter with high proportion of magnetite concentrate

ZHANG Zuoliang, SUN Ye, CHEN Ren, HUANG Yan, LI Meng, LI Zhexi
(1. School of Metallurgy and Materials Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi 117004, China; 2. Key Laboratory of Optimization and Utilization of Non-Associated Low-Grade Iron Ore, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi 117004, China)

Abstract: Through sintering cup experiments comparing the baseline period (40% concentrate ratio) and the experimental period (67% concentrate ratio), it can be found that when the quicklime ratio is 6%, the sinter exhibits optimal comprehensive performance: the tumble strength reaches 70.20%, the solid fuel consumption drops to 36.76 kg/t, the reduction degree index is 84.48%, and the low-temperature reduction degradation rate $RDI_{+3.15}$ is 79.83%. Mineral phase analysis shows that the sinter is dominated by compound calcium ferrite, hematite, and magnetite, with an average basicity R_2 of 2.07 and FeO content of 9.02%. The research results provide key technical support for the green and low-carbon transformation of the steel industry.

Key words: magnetite concentrate; sinter; process optimization; tumble strength; reduction performance

近年来,随着全球优质赤铁矿资源的日益枯竭,中国炼铁用铁矿石对外依存度已超过90%[1-3]。在这种严峻的资源供给形势下,国内磁铁精矿粉凭借其丰富的储量和稳定的产能,逐渐成为替代进口赤铁矿的重要候选材料[4-6]。特别是近年来,随着对外依赖风险的加大,国家在矿产资源安全方面的战略需求也在不断加强,这使得磁铁精矿粉的研究与利用显得尤为迫切。

* **基金项目:**辽宁省教育厅基本科研项目-科技创新团队项目(2024JYTKYTD-16;2024JYTKYTD-17)
作者简介:张作良,男,副教授。
通信作者:孙野,男,教授,Email:sunye820412@sina.com
收稿日期:2026-03-23

近年来的实验研究证实，适当提高磁铁精矿配比（约15%~30%）不仅可以增加黏结相比例，改善液相分布，消除过熔现象，还能显著提升烧结矿的转鼓强度和TFe稳定率[7-9]。同时，随着国内企业在烧结基础特性试验方法（如同化性温度、液相流动性指数）的突破，配矿过程正从经验向科学转变，配加比例的优化空间正在不断被挖掘[10-12]。

本研究旨在系统考察磁铁精矿粉配比、熔剂配比、工艺参数等因素对烧结矿产量、质量及冶金性能的影响规律，揭示磁铁精矿粉烧结过程的作用机理，确定最优工艺条件，为磁铁精矿粉在烧结生产中的规模化应用提供理论指导和技术支撑。研究成果对于优化烧结配料结构、降低铁矿石对外依存度、推动钢铁工业绿色低碳发展具有重要的现实意义。

1 试验

1.1 实验原料

本实验原料均由国内某钢铁公司提供。所用原料包括含铁原料，分别为南芬、地矿、印度粉、超特粉、PB和小品种，其中小品种包含钢渣、高炉灰和尘泥，熔剂为生石灰、石灰石和白云石，燃料为焦粉。其中，南芬和地矿为国内生产的磁铁精矿粉。相关实验具体使用的含铁原料种类在保证精矿粉配比的情况下根据实际情况而定。

所有实验原料的化学成分如表1所示。

表1 烧结原料的化学成分（质量分数，%）

Table 1 The chemical composition of sintering raw materials

	TFe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	水分	烧损
南芬	67.11	5.96	0.16	0.16	0.08	9.00	−2.63
地矿	65.19	7.18	0.24	0.28	0.88	9.00	−2.59
印度	57.20	6.20	0.40	0.45	5.36	9.00	7.00
超特	55.89	6.73	0.11	0.11	3.00	9.00	8.87
PB	61.40	3.88	0.10	0.12	2.26	8.19	5.62
钢渣	35.00	11.00	24.00	7.00	2.50	8.00	7.46
高炉灰	32.38	6.55	3.32	0.49	3.56	5.00	41.05
尘泥	42.40	4.07	10.57	1.92	0.15	10.00	18.26
高炉返矿	55.67	5.99	12.04	1.53	1.46	−	−0.60
冷返矿	55.11	6.03	12.41	2.05	1.64	−	−0.33
生石灰	0.27	2.39	73.08	1.66	−	−	26.54
石灰石	1.50	3.34	50.30	1.54	−	3.00	41.12
白云石	−	5.31	26.17	24.45	0.22	−	44.05
焦粉	3.43	10.13	1.91	0.23	5.87	10.00	81.62

1.2 实验方案

根据该厂烧结现场实际生产情况进行烧结矿配矿，并以此作为基准期方案，实验期方案保证精矿粉配比为67%。设计的实验方案如表2和表3所示。表2为基准期和精矿粉配比为67%时的含铁料组成和配比，表3为基准期和精矿粉配比为67%时的小品种组成和配比。

表2 含铁料组成及配比（质量分数，%）

Table 2 The composition and proportion of iron-bearing materials

编号	南芬	地矿	PB	超特	小品种
基准	40	−	40	10	10
67%	48	19	13	10	10

表3 小品种组成及配比（质量分数，%）

Table 3 The composition and proportion of the other minor components

编号	钢渣	高炉灰	尘泥
基准	40	30	30
67%	40	30	30

具体实施的有效烧结杯实验的烧结料组成及配比如表4、表5所示。基准期为9组，实验期为17组。基准期生石灰配比为5.0%，采用的含铁料为南芬、PB和超特，记为“JZ01~JZ08”，其中“JZ04”进行了重现实验，“JZ05”使用的返矿为自返矿，“JZ06~JZ08”使用了新进南芬矿和白云石，对生石灰进行消化，加水0.4 kg，使用了自返矿。实验期改变生石灰配比，配比为5.5%的一共4组，分别记为

“SY5.5-01~ SY5.5-04”，采用的含铁料为南芬、PB、超特和地矿，“SY5.5-04”使用了自返矿；配比为6.0%的一共4组，分别记为“SY6.0-01~ SY6.0-04”，其中“SY6.0-01”采用的含铁料为南芬、PB、超特和地矿。其中“SY6.0-02~ SY6.0-04”采用的含铁料为南芬、PB和印度，返矿为自返矿，生石灰消化加水0.45kg，点火负压7kPa，烧结负压14kPa；配比为7.0%的一共6组，分别记为“SY7.0-01~ SY7.0-06”。采用的含铁料为南芬、PB和印度，点火负压7 kPa，烧结负压14 kPa，“SY7.0-01”生石灰消化加水0.735 kg；“SY7.0-02”生石灰消化加水0.74 kg；使用自返矿，“SY7.0-03”生石灰消化加水0.84 kg；“SY7.0-04”生石灰消化加水0.70 kg；“SY7.0-05”生石灰消化加水0.65 kg；使用自返矿，“SY7.0-06”生石灰消化加水0.65 kg。使用自返矿，配比为8.0%的一共3组，分别记为“SY8.0-01~SY8.0-03”。采用的含铁料为南芬、PB和印度，“SY8.0-01”生石灰消化加水0.6 kg；“SY8.0-03”生石灰消化加水0.84 kg。为保证成品烧结矿二元碱度（*R*2）在2.0~2.1之间，MgO含量在2.20左右，FeO含量不宜过高，烧结料配比会有变动。返矿外配配比固定为27%，未作说明者采用的是高炉返矿和烧结返矿。

表4 基准期烧结料组成及配比（质量分数，%）

Table 4 The composition and proportion of sintering feed in the baseline period

	JZ01	JZ02	JZ03	JZ04-1	JZ04-2	JZ05	JZ06	JZ07	JZ08
南芬	32.00	31.12	31.60	31.50	31.50	31.50	31.50	31.50	31.20
PB	32.00	31.12	31.60	31.50	31.50	31.50	30.57	30.57	30.52
超特	8.00	7.79	7.90	7.80	7.80	7.80	7.80	7.80	7.80
石灰石	8.80	8.21	7.40	7.80	7.80	7.80	8.89	8.89	9.06
白云石	2.20	5.00	5.00	4.80	4.80	4.83	4.29	4.29	4.48
生石灰	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
钢渣	3.20	3.11	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16
高炉灰	2.40	2.32	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37
尘泥	2.40	2.32	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37
焦粉	4.00	4.00	3.60	3.70	3.70	3.67	4.05	4.05	4.03

表5 实验期烧结料组成及配比（质量分数，%）

Table 5 The composition and proportion of sintering feed in the experimental period

	SY5.5-01	SY5.5-02	SY5.5-03	SY5.5-04	SY6.0-01	SY6.0-02	SY6.0-03	SY6.0-04
南芬	36.72	36.72	36.72	36.72	36.96	53.40	51.73	51.73
PB	9.95	10.10	10.10	10.40	10.01	13.60	12.84	12.84
超特	7.65	7.80	7.80	8.73	7.70	–	–	–
地矿	14.53	14.53	14.53	14.53	14.63	–	–	–
印度	–	–	–	–	–	4.25	4.25	4.72
石灰石	9.73	9.73	9.73	8.90	9.03	6.93	9.02	8.89
白云石	4.60	4.60	4.60	4.20	4.60	4.50	4.50	4.50
生石灰	5.50	5.50	5.50	5.50	6.00	6.00	6.00	6.00
钢渣	3.05	3.05	3.05	3.05	3.08	3.15	3.15	3.15
高炉灰	2.30	2.30	2.30	2.30	2.31	2.36	2.36	2.36
尘泥	2.30	2.30	2.30	2.30	2.31	2.36	2.36	2.36
焦粉	3.67	3.37	3.37	3.37	3.37	3.45	3.81	3.45

续上表

	SY7.0-01	SY7.0-02	SY7.0-03	SY7.0-04	SY7.0-05	SY7.0-06
南芬	53.40	53.43	53.40	52.35	52.02	52.02
PB	13.60	13.63	13.60	13.36	13.15	13.15
超特	–	–	–	–	–	–
地矿	–	–	–	–	–	–
印度	4.25	4.25	4.25	4.13	4.07	4.07
石灰石	5.93	5.84	5.93	7.34	7.98	7.98
白云石	4.50	4.50	4.50	4.50	4.45	4.45
生石灰	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
钢渣	3.15	3.15	3.15	3.15	3.13	3.13
高炉灰	2.36	2.36	2.36	2.36	2.35	2.35
尘泥	2.36	2.36	2.36	2.36	2.35	2.35
焦粉	3.45	3.48	3.45	3.45	3.50	3.50

续上表

	SY8.0-01	SY8.0-02	SY8.0-03
南芬	52.73	52.73	52.95
PB	10.23	13.57	13.83
超特	–	–	–
地矿	–	–	–
印度	7.87	4.53	4.38
石灰石	5.25	5.25	5.10
白云石	4.50	4.50	4.50
生石灰	8.00	8.00	8.00
钢渣	3.15	3.15	3.15
高炉灰	2.36	2.36	2.36
尘泥	2.36	2.36	2.36
焦粉	3.55	3.55	3.37

1.3 实验设备及方法

烧结杯实验在烧结杯装置中完成,该装置由东北大学研制,包括:点火器、烧结杯、抽风室、除尘器和抽风机。烧结杯尺寸:内径为300 mm,高度为750 mm。烧结装置示意图如图1所示。

根据实验方案进行配料,将配好的料装入混料机混匀、造球。然后将混好的料均匀地布到烧结杯中开始烧结。烧好后先用单辊破碎机进行破碎,然后进行落下实验,实验后的烧结矿装入往复筛筛分,粒度符合要求的烧结矿用于转鼓实验、低温还原粉化及还原度实验。转鼓实验采用1/5ISO标准转鼓。低温还原粉化实验采用GB/T 13242—2017《铁矿石 低温还原粉化指数测定方法 静态法》。还原度实验采用GB/T 13241—2017《铁矿石 还原性的测定方法》。

设定的烧结工艺参数如表6所示。实验期因为

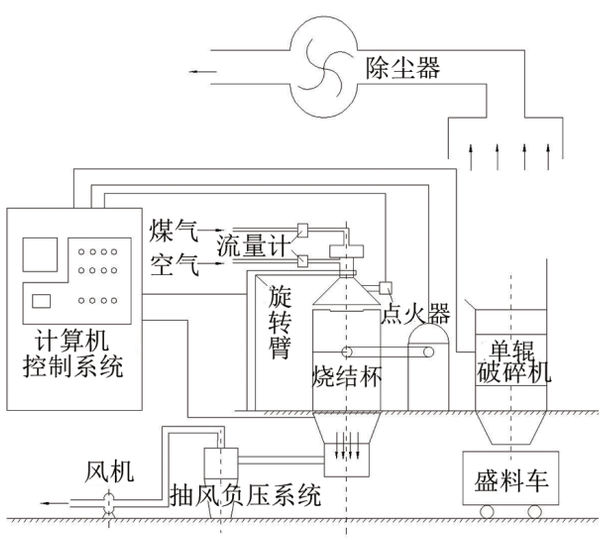


图1 烧结杯实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the sintering cup experimental setup

生石灰配比增加，需提前加水消化，并提高点火负压和烧结负压。

表6 烧结工艺参数

Table 6 Sintering process parameters

料层高度/mm	混合料水分/%	一混人工闷料时间/min	二混时间/min	点火负压/kPs	烧结负压/kPs
750	7.5	10	3	6	13.5

2 结果与分析

2.1 烧结矿性能

最终得到的烧结性能指标如表7所示。

上述表格统计了所有实验方案的烧结工艺参数以及烧结性能指标。为了便于比较，选择典型方案及核心烧结性能指标，不同生石灰配比下，烧结矿利用系数、转鼓强度和固体燃料消耗的变化情况如图2所示。

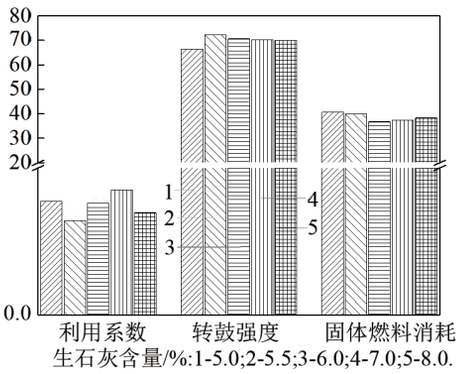


图2 不同生灰配比下的烧结性能指标

Fig. 2 Sintering performance indicators under different quick lime proportions

表7 烧结性能指标

Table 7 Sintering performance indicators

编号	烧结率/%	成品率/%	利用系数/[t·(m²·h)⁻¹]	垂直烧结速率/(mm·min⁻¹)	转鼓强度/%	耐磨指数/%	固体燃料消耗/(kg·t⁻¹)
JZ01	80.63	85.58	2.23	29.09	73.67	3.36	43.63
JZ02	78.39	91.58	2.02	24.19	63.80	4.79	42.10
JZ03	81.68	84.19	1.63	20.81	68.87	5.33	39.44
JZ04-1	81.56	81.80	1.49	19.08	62.60	5.67	41.77
JZ04-2	81.47	84.21	1.99	25.47	68.53	5.43	40.62
JZ05	82.04	83.70	1.55	19.69	66.47	5.81	40.26
JZ06	84.24	84.72	1.57	19.60	70.80	4.93	42.79
JZ07	80.96	85.80	1.63	20.25	74.73	5.08	43.57
JZ08	82.57	85.24	1.60	19.92	74.73	5.01	43.20
SY5.5-01	82.25	82.22	1.83	23.51	70.27	5.12	40.86
SY5.5-02	82.91	83.52	1.38	17.13	75.00	5.63	36.71
SY5.5-03	82.65	83.75	1.54	19.15	72.20	4.92	36.72
SY5.5-04	83.35	75.95	1.28	17.20	73.73	4.67	40.00
SY6.0-01	82.76	83.56	1.52	18.75	70.60	5.07	36.76
SY6.0-02	83.28	80.83	1.21	15.31	72.73	6.07	38.62
SY6.0-03	82.49	87.22	2.26	26.83	73.53	4.59	40.01
SY6.0-04	82.68	85.84	1.61	19.25	74.20	5.37	36.77
SY7.0-01	83.21	86.07	1.70	20.13	70.20	5.12	36.40
SY7.0-02	83.28	84.46	2.40	29.34	70.33	4.68	37.34
SY7.0-03	83.28	84.94	2.02	24.22	70.20	4.89	36.84
SY7.0-04	83.06	78.97	1.18	15.50	72.13	5.17	39.56
SY7.0-05	82.52	79.85	1.38	17.90	73.60	5.27	39.97
SY7.0-06	84.11	68.75	0.95	14.46	73.73	5.68	50.03
SY8.0-01	85.49	57.18	1.04	18.34	69.07	5.51	53.86
SY8.0-02	82.88	86.57	2.08	25.18	71.60	4.73	37.36
SY8.0-03	83.75	78.12	1.34	17.65	70.00	5.27	38.74

由上图可知，与基准期相比，精矿配比提高后，虽然通过增加生灰比例改善制粒性能，但利用系数整体呈下降趋势，生灰含量为5.5%时，利用系数最低为1.28 $t\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$。然而，生灰含量为7%时，利用系数反而比基准期时的要高，达到了1.7 $t\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$。

精矿配比提高后，与基准期相比，通过增加生灰比例，转鼓强度得到改善，继续提高的话转鼓强度反而有所降低，生灰含量为5.5%时，转鼓强度最好，为72.2%。

同样，固体燃料消耗指标得到改善，固体燃料消耗在下降，生灰含量为6%时，固体燃料消耗最低，为36.76 kg/t。

烧结杯实验最终的获得烧结矿化学成分如下表8所示。

表8 烧结矿化学成分(质量分数/%)

Table 8 The chemical composition of sinter Ore

编号	TFe	FeO	CaO	SiO_2	MgO	R2
JZ01	55.45	9.84	12.19	5.80	1.96	2.10
JZ02	54.48	9.84	12.84	6.04	2.19	2.13
JZ04-2	55.14	9.52	12.14	6.03	2.15	2.01
JZ06	54.68	9.01	12.36	6.34	2.16	2.09
JZ08	54.33	8.53	12.69	6.17	2.06	2.06
SY5.5-02	54.20	8.62	13.19	6.35	2.26	2.08
SY5.5-03	53.64	8.56	13.75	6.44	2.29	2.14
SY6.0-04	53.93	8.69	13.65	6.30	2.14	2.17
SY7.0-01	54.41	8.55	13.25	6.30	2.21	2.10
SY7.0-02	54.28	9.97	12.98	6.49	2.19	2.00
SY7.0-03	54.51	9.33	12.68	6.54	2.22	1.94
SY8.0-02	53.94	9.46	13.26	6.34	2.16	2.09

选取“JZ06”、“SY5.5-03”、“SY6.0-04”、“SY7.0-02”和“SY8.0-02”方案的烧结矿做冶金性能测试，测试结果如表9、10所示。

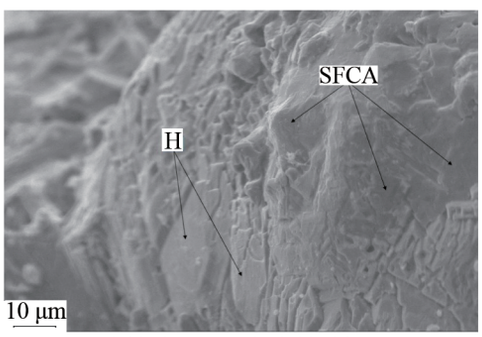
表9 烧结矿冶金性能

Table 9 The metallurgical properties of sinter ore

编号	还原粉化指数$RDI_{+3.15}$	还原度指数RI
JZ06	73.5%	85.5%
SY5.5-03	77.7%	81.3%
SY6.0-04	83.2%	86.5%
SY7.0-02	79.0%	84.6%
SY8.0-02	79.4%	85.5%

2.2 矿相分析

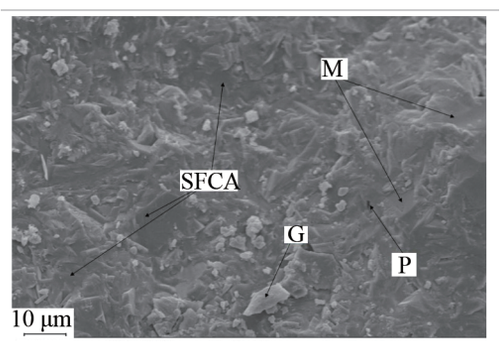
选取“JZ06”、“SY5.5-03”和“SY8.0-02”方案的烧结矿进行微观结构测试分析，得到了它们的微观形貌以及微区物相。如图3~5所示。



H-赤铁矿;SFCA-复合铁酸钙

图3 JZ06试样的SEM图谱

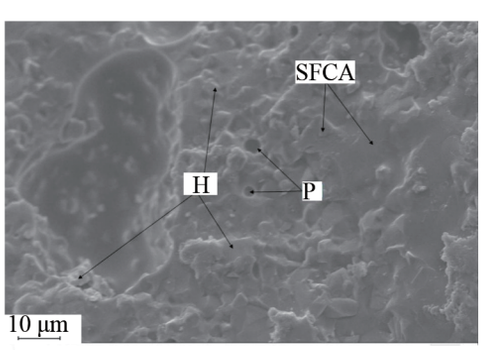
Fig. 3 SEM Micrograph of Sample JZ06



M-磁铁矿;SFCA-复合铁酸钙;G-玻璃相;P-孔隙.

图4 SY5.5-03试样的SEM图谱

Fig. 4 SEM Micrograph of Sample SY5.5-03



H-赤铁矿;SFCA-复合铁酸钙;P-孔隙.

图5 SY8.0-02试样的SEM图谱

Fig. 5 SEM Micrograph of Sample SY8.0-02

上述针对半工业化烧结杯实验得到的烧结矿矿相的微观形貌和微区成分分析属于定性分析，结

果表明:矿相以复合铁酸钙,赤铁矿,磁铁矿为主。

综上,精矿配比为67%时的烧结杯实验得到的烧结矿冶金性能完全满足高炉要求,因为生灰配比的提高会延长消化时间,所以在保证成球性和透气性的情况下,生灰在混合料中的最佳配比为6%。

3 结论

本研究通过系统的烧结杯实验与矿相分析,明确了高比例磁铁精矿粉(67%配比)制备烧结矿的最优工艺参数。实验结果表明,当生石灰配比为6%时,基于转鼓强度、固体燃料消耗、还原性能的综合评价结果,烧结矿综合性能达到最佳状态:转鼓强度稳定在70.20%以上,固体燃料消耗显著降低至36.76 kg/t,较基准期下降15.3%;还原度指数提升至84.48%,低温还原粉化率$RDI_{+3.15}$达79.83%,满足高炉冶炼要求。矿相结构分析显示,烧结矿以复合铁酸钙、赤铁矿和磁铁矿为主相,碱度R_2平均值2.07,FeO含量控制在9.02%,有效保障了烧结矿的冶金性能稳定性。本研究不仅验证了高比例磁铁精矿粉在烧结工艺中的可行性,更通过工艺参数优化实现了资源高效利用与节能减排的双重目标,为钢铁企业应对铁矿石资源短缺、降低生产成本提供了科学依据和技术路径。

参考文献:

[1] 单长冬,张建良,王耀祖,等.富氧条件下高精粉配比对烧结指标及冶金性能的影响[J].钢铁,2023,58(1):22.

[2] 张国成,罗果萍,柴轶凡,等.褐铁矿在烧结工艺中的优化配置[J].工程科学学报,2022,44(1):39.

[3] SHI B, ZHU D, PAN J, et al.Combined effect of MgO and basicity varied by different dolomite and burnt lime addition on sintering performance of magnetite concentrates [J]. Ironmaking & Steelmaking,2020,47(5):567.

[4] 范晓慧,张一雄,季志云,等.强力混合对高比例精矿烧结的影响及机制[J].钢铁研究学报,2021,33(1):25.

[5] 周卫,朱德庆,杨聪聪,等.高配比磁铁精粉制粒和烧结性能优化[J].烧结球团,2024,49(1):56.

[6] 王新东,刘存强,刘磊,等.碱性球团生产技术研究及高炉高比例应用实践[J].河北冶金,2025(2):1.

[7] 王艺帆,张淑会,么洪勇,等.降低烧结返矿率的技术现状及展望[J].烧结球团,2023,48(5):16.

[8] 杨永斌,唐培垚,王林,等.预造球强化难制粒精矿烧结工艺[J].烧结球团,2024,49(3):25.

[9] 朱旺,周建沣,杜鲲鹏,等.高配比精矿对制粒效果及烧结过程的影响与作用机理[J].烧结球团,2025,50(3):38.

[10] 刘东辉,薛逊,张建良,等.烧结熔剂对钒钛磁铁矿液相高温行为的影响[J].材料与冶金学报,2024,23(3):205.

[11] WU S, ZHU D, PAN M, et al. Optimization of sintering process parameters for magnetite concentrate and its effect on sinter quality[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2023, 30(5): 1024.

[12] EISELE T C, KAWATRA S K. Sintering characteristics of magnetite concentrates and the role of magnetite in sintering process[J]. Minerals Processing and Extractive Metallurgy Review, 2022, 43(3): 312.

(责任编辑:师宝萍)

同位素取代对水石盐拉曼光谱特征峰的影响*

赵海文[1],胡庆成[2]
(1.内蒙古科技大学 科技处,内蒙古 包头 014010;2.内蒙古科技大学 矿业与煤炭学院,内蒙古 包头 014010)

摘 要:通过分析($D_2O + H_2O$)-NaCl (n_{H_2O}/n_{D_2O} = 0/1、1/4、1/1、4/1、1/0)溶液在-100 ℃的冷冻条件下的OD/OH伸缩振动带,发现对于固结的冰相和水石盐相,随着$D_2O \leftrightarrow H_2O$取代程度的增加,冰的OD/OH伸缩主峰显著蓝移,从2 325 cm^{-1}/3 135 cm^{-1}附近移至2 450 cm^{-1}/3 280 cm^{-1}附近;$NaCl \cdot 2H_2O$的OH伸缩特征峰形态无显著变化,$NaCl \cdot 2D_2O$的第III特征峰被削弱(几乎消失)而第IV特征峰红移约15 cm^{-1}。将水石盐的4个特征峰归属于水石盐结构中,处于不同相互作用情形下水分子的振动。H↔D取代丰富了水石盐中水分子振动,在OD/OH伸缩振动的基础上增加了频率相近的HOD伸缩振动,同样幅度改变了的振动频率在振较窄的OD伸缩峰附近更易显现,进而H↔D取代对$NaCl \cdot 2D_2O$特征峰产生更大的影响。

关键词:水石盐;拉曼光谱;同位素取代;结构
中图分类号:P599 **文献标识码**:A
文章编号:2095-2295(2026)02-0154-05 **DOI**:10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.02.008

The influence of isotope substitution on the characteristic peaks of Raman spectra of hydrohalite

ZHAO Haiwen[1], HU Qingcheng[2]
(1.Science and Technology Department, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2. School of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Analyzes the OD/OH stretching vibration bands of ($D_2O + H_2O$)-NaCl (n_{H_2O}/n_{D_2O} = 0/1, 1/4, 1/1, 4/1, 1/0) solutions under freezing conditions at -100 ℃. For the consolidated ice phase and hydrohalite phase, as the $D_2O \leftrightarrow H_2O$ substitution degree increases, the main peak of ice′s OD/OH stretching significantly blue-shifts from about 2 325 cm^{-1}/3 135 cm^{-1} to about 2 450 cm^{-1}/3 280 cm^{-1}, while the characteristic peak of OH stretching in $NaCl \cdot 2H_2O$ shows no significant change in shape. The third characteristic peak of $NaCl \cdot 2D_2O$ is weakened and nearly disappear, and the fourth characteristic peak red-shifts by about 15 cm^{-1}. We attribute the four characteristic peaks of hydrohalite to the vibrations of water molecules in different interaction situations within the hydrohalite structure. H↔D substitution enriches the vibrations of water molecules in hydrohalite, adding HOD stretching vibrations with similar frequencies to the OD/OH stretching vibrations. The same magnitude of changed vibration frequencies are more easily manifested near the narrower OD stretching peak, and thus H↔D substitution has a greater impact on the characteristic peaks of $NaCl \cdot 2D_2O$.
Key words: hydrohalite; Raman spectra; isotope substitution; structure

在含(NaCl)盐地质流体研究中,冷冻分析是重要的一方面,可为体系的组成和行为提供重要的信息[1-2]。认识低温下$NaCl-H_2O$体系对认识气候和人类健康等相关的问题也有重要的意义[3]。

* **基金项目**:国家自然科学基金(42263004);内蒙古自治区自然科学基金(2025MS04053)。
作者简介:赵海文,女,讲师。
通讯作者:胡庆成,男,副研究员,博士,E-mail:hqcyx5833@126.com
收稿日期:2025-06-19

NaCl易溶于水，而冷冻后的NaCl-H_2O溶液会产生两相（冰＋水石盐）[4]。其中，常压下水石盐的形式为二水合物（NaCl·$2H_2O$），而在高压下NaCl的水合数可增大[5-6]。冷冻下NaCl-H_2O体系的研究主要包括实验测量[2-3,7-9]和理论模拟[10]，例如丁俊英等[1]分析了NaCl-$CaCl_2$-H_2O冷冻体系流体包裹体的熔融行为，为NaCl-H_2O体系研究提供了基础。对NaCl-H_2O体系人们最常用的测量手段之一是拉曼（Raman）光谱技术。水石盐形成后，其在冰的OH伸缩振动带上产生特征峰，这也作为水石盐鉴定的直接依据[4]。然而，因水复杂的结构和人们对水结构认识的争议，如何在水结构机制的基础上认识NaCl-H_2O溶液冷冻后的行为和光谱特征还有待进一步研究。水结构的复杂性体现在水具有众多异常性质[11]，指示水是一个多种（至少两种）结构的混合体[11-12]。水中的不同结构概括为四面体结构和非四面体结构两类。液态水比冰具有更为灵活的结构[13]，即液态水中的四面体氢键构型比例较冰中的低。水的复杂结构也反映在复杂而随条件多变的OH伸缩振动带特征上[13-14]。与其他常见简单分子的情况不同的是，水的OH伸缩带表现为宽、多峰叠加且不对称的特征[15]，而水的X射线光谱亦为多峰形态[16]，倾向于支持水中的结构并非单一形态，而是有两种以上。NaCl溶于H_2O后能显著影响水结构，主要因为Cl^-的水化作用破坏水中的氢键[17-18]。在水溶液中，Cl^-周围的水之间的氢键连接方式有多种[18-19]，而冷冻的水石盐中水分子也处于多种环境中[20]。然而，现有的研究多聚焦单一H_2O或D_2O体系的拉曼光谱，如CHU等[4]对H_2O-NaCl体系的研究，缺乏D_2O+H_2O混合体系的系统分析，且水石盐特征峰的归属多基于经验推测，如文献3和文献21，未结合同位素取代的振动差异进行验证。

通过测量同位素取代（D_2O + H_2O）-NaCl（n_{H_2O}/n_{D_2O} = 0/1、1/4、1/1、4/1、1/0）溶液在-100 ℃的冷冻条件下的拉曼光谱，对比分析了冰和水石盐（NaCl·$2H_2O$）的OD/OH伸缩带，进一步探讨了水石盐的结构，为含盐水体系的冷冻行为分析，如流体包裹体成分鉴定、极地冰盖盐分布研究，提供光谱学依据，支持地质与环境科学领域的实际应用。

1 样品准备

将水溶液封装在熔融石英毛细管，内径约200 μm、外径约665 μm中，为尽量减少杂质对信噪比的影响，使用超纯H_2O（电阻率18.20 MΩ·cm）和NaCl（纯度99.99%）制备样品。所配置的（D_2O+H_2O）-NaCl水溶液的组成为摩尔比$n_{NaCl}/n_{H2O+D2O}$=0.09。NaCl浓度仅改变水石盐信号的强弱，对特征峰的形态无明显影响[21]，为获取最大的信噪比，选取此近饱和的NaCl浓度。

首先将一段水（溶液）注入熔融石英毛细管高压腔的部分空间（~80%），然后用氢氧焰焊封，密封后经真空检测无泄漏，并能安全地用于低温测量而不爆裂。将样品置入Linkam THMS 600型冷热台中控温（精度0.10 ℃），用液氮冷冻。样品置于Raman光谱仪下进行测量。Raman光谱仪为HORIBA JobinYvon公司生产的LabRAM HR Evolution型显微共聚焦拉曼光谱仪，配备532 nm激发波长的半导体激光器、600线/mm光栅和50倍长焦物镜。光谱采集时间10~20 s，累积2次。

2 结果与讨论

（D_2O+H_2O）-NaCl（n_{H_2O}/n_{D_2O}=0/1、1/4、1/1、4/1、1/0）溶液在-100 ℃的冷冻条件下的OD/OH伸缩振动带，如图1所示。光谱形态特征显示，D_2O/H_2O冰的主峰和水石盐的特征峰在峰位置上明显分离，但二者在峰形态和数目上存在显著的差异。对于D_2O/H_2O冰的特征峰，随着D_2O被H_2O（或H_2O被D_2O）取代比例的增大，OD/OH伸缩主峰蓝移，在取代比为80%时主峰“漂”至2 450 cm^{-1}/3 280 cm^{-1}附近。水石盐的OD/OH伸缩特征峰主要有4个（I、II、III、IV），其中第II峰是主峰，然而，随着H↔D取代比增大，H_2O-水石盐主峰位置几乎不变，D_2O-水石盐主峰却出现蓝移。H↔D取代削弱D_2O-水石盐第I、III峰，而对H_2O-水石盐各峰相对强度影响微弱。值得注意的是，D_2O-水石盐II峰右侧的肩峰随着D→H程度增加而变强，进而引发D_2O-水石盐主峰的蓝移。此外，D_2O-水石盐IV峰的左侧随D→H取代出现肩峰，该肩峰在D→H取代比超过50%时超过IV峰的强度。

D_2O/H_2O-水石盐的特征峰源于水石盐结构中的D_2O/H_2O分子，欲对这些特征峰进行归属需要理解水的结构。水结构目前仍是学术界备受争议的问题之一。液态水具有一个复杂的结构，表现出70余种异常性质[11]。液态D_2O/H_2O拉曼光谱的OD/OH伸缩振动带具有多峰叠加、宽且不对称的

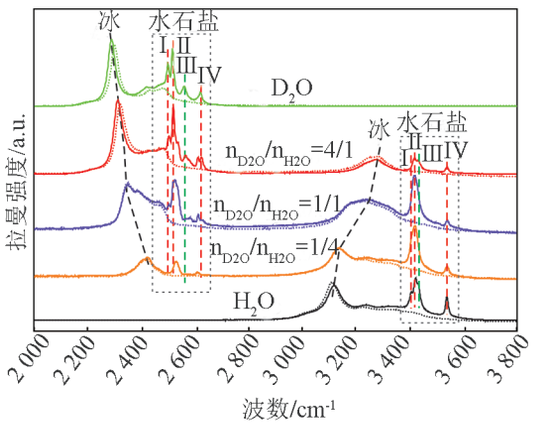


图1 $(D_2O + H_2O)$–NaCl (n_{H_2O}/n_{D_2O} = 0/1、1/4、1/1、4/1、1/0溶液在–100 ℃下的OD/OH伸缩振动带

实线光谱—含NaCl溶液的光谱;虚线光谱—水的光谱。

Fig. 1 The OD/OH stretching bands for (D_2O+H_2O)–NaCl (n_{H_2O}/n_{D_2O} = 0/1, 1/4, 1/1, 4/1, 1/0) solutions at–100 ℃

特征,亦体现了水结构的复杂性[22]。进而,用传统单一四面体形态模式不能解释水的众多异常性质和复杂光谱特征,而多结构体的水结构模型更受人们青睐[11-12,23]。具体而言,液态水具有灵活的结构,即液态水中除了四面体氢键构型之外还包含一定程度的非四面体氢键构型。因此,我们将D_2O/H_2O产生OD/OH伸缩振动带的原因归于水中存在多种氢键构型。

对于碱金属卤化物,常见的低温水合物形式为二水合物,如$LiCl·2H_2O$、$NaCl·2H_2O$、$NaBr·2H_2O$、$LiBr·2H_2O$和$NaI·2H_2O$[10],但由于尚缺乏NaCl与D_2O形成水石盐的结构数据,我们假设NaCl与D_2O形成$NaCl·2D_2O$的二水合物。理解$NaCl·2D_2O/H_2O$水石盐的结构和OD/OH伸缩特征峰的关键在于Na^+、Cl^-和D_2O/H_2O分子之间的相互作用。在水溶液中,O—H···Cl^-键常被定义为一种氢键[19,24-28],而Na^+和D_2O/H_2O分子之间主要是静电引力。正如$NaI·2H_2O$的情况[29],类似于O···D—O(或O···H—O)的O—D···Cl^-(或O—H···Cl^-)氢键在决定$NaCl·2D_2O/H_2O$晶体结构上较O—D/H—O·Na^+和Cl^-·Na^+的静电力发挥具有更为重要的作用。而且,因与D_2O/H_2O分子作用的Na^+均吸引水分子的O原子一侧,D_2O—NaCl和H_2O—NaCl两体系中的相互作用的差异主要源于D_2O—Cl^-、H_2O—Cl^-作用的差异和D_2O—D_2O、H_2O—H_2O作用的差异。由于D_2O较H_2O情况下的水—水氢键和水—Cl^-氢键更强[30-31],O—D···Cl^- > O—H···Cl^-和O—D···O > O—H···O的相互作用是造成图1中$NaCl·2D_2O$与$NaCl·2H_2O$的OD和OH伸缩特征峰差异的根本原因。

因水石盐的特征峰也反映了水石盐中的水结构具有多种形式。根据$NaCl·2H_2O$的结构(H_2O···Cl^-键长为2.440 23 Å,Na^+—O配位的距离为2.956 93 Å,Na^+—Cl^-距离为3.394 12 Å;空间群为$P2_1/c$,其中β =114.425 20°,a = 6.321 84(7) Å,b = 10.111 35 Å,c = 6.503 51 Å,详见文献[32-35]),我们将$NaCl·2D_2O$和$NaCl·2H_2O$的4个特征峰与水石盐中的水分子的基本类型进行如下的对应归属:PK 1(2 500 cm^{-1}/3 406 cm^{-1})—局部水分子(未与离子发生相互作用),PK 2(2 520 cm^{-1}/3 422 cm^{-1})—$D_2O/H_2O·Na^+$下的水分子,PK 3(2 562 cm^{-1}/3 432 cm^{-1})—Cl^-···$D_2O/H_2O·Na^+$下的水分子,PK 4(2 620 cm^{-1}/3 640 cm^{-1})—$(Cl^-)_2$···$D_2O/H_2O·Na^+$下的水分子。D_2O↔H_2O取代后,PK 1被削弱,对应的局部D_2O(或H_2O)水分子被H_2O(或D_2O)代替。D_2O↔H_2O取代的一个重要的产物为HOD水分子,因同位素交换,进而部分O—D···Cl^-(或O—H···Cl^-)键被O—H···Cl^-(或O—D···Cl^-)键替代。可见,H↔D取代丰富了水石盐中水分子的振动,如图2所示,即在OD/OH伸缩振动的基础上增加了HOD伸缩振动。HOD伸缩振动较OD/OH伸缩振动可增加新的振动频率,而新频率与原OD/OH伸缩频率十分接近(相差20 cm^{-1}以内)[36]。

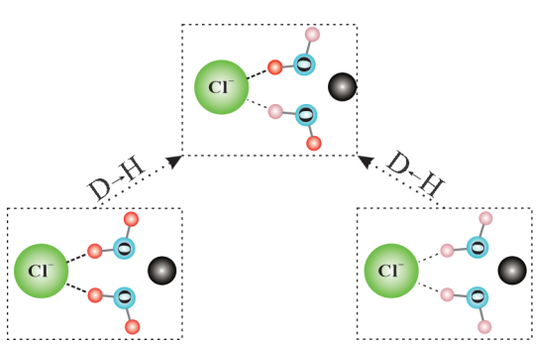


图2 $NaCl·2D_2O$和$NaCl·2H_2O$发生水分子的H↔D同位素取代而发生的相互作用变化的示意图(原子的位置仅示意相互作用的方向,并非水石盐晶体结构中的位置)

Fig. 2 The sketch showing the change in the interactions on H↔D substitution in $NaCl·2D_2O$ and $NaCl·2H_2O$. (The positions of atoms are just guides for the interacting direction instead of the exact position in hydrate structures)

—D原子;—H原子;—Na^+;

----—Cl^-···D—O氢键强于Cl^-···H—O氢键。

图1显示$NaCl·2D_2O$特征峰对H↔D更为敏感,因OD伸缩峰较OH伸缩峰窄,增加相同波数差的HOD伸缩新峰更容易被原始的OH伸缩峰覆盖,进而$NaCl·2D_2O$特征峰的位置和相对强度随D→H程度增加而发生更为显著的变化。

3 结论

通过对比($D_2O + H_2O$)-NaCl (n_{H_2O}/n_{D_2O} = 0/1、1/4、1/1、4/1、1/0)溶液在-100 ℃的冷冻态的OD/OH伸缩振动带特征,得出以下结论:

1) D_2O↔H_2O取代造成冰的特征主峰的显著蓝移(从2 325 cm^{-1}/3 135 cm^{-1}附近移至2 450 cm^{-1}/3 280 cm^{-1}附近),对$NaCl·2D_2O$特征峰的影响较对$NaCl·2H_2O$的更为显著。O—D···Cl^- > O—H···Cl^-和O—D···O > O—H···O的相互作用是造成$NaCl·2D_2O$的OD与$NaCl·2H_2O$的OH伸缩特征峰之间差异的根本原因。

2) 将水石盐的特征峰附属于处在不同水—离子连接环境中的水分子。H↔D取代在OD/OH伸缩振动的基础上增加了HOD伸缩振动。新的HOD伸缩具有与原OD/OH伸缩相近的频率,但HOD伸缩新峰更容易被较宽的OH伸缩峰覆盖,进而$NaCl·2D_2O$特征峰的位置和相对强度,随D→H程度的增加而发生更为显著的变化。

3) 所开展的D_2O+H_2O混合体系的拉曼光谱分析,验证了水多结构体模型在水石盐中的适用性,为含盐水体系的冷冻行为提供了分子水平的解释。

不足之处在于,仅考察了-100 ℃的冷冻条件,未涉及其他低温温度对光谱的影响。样品为NaCl单一盐体系,未考虑$CaCl_2$等其他盐类的协同作用。未来可扩展温度范围,研究多元盐体系的同位素取代效应,以完善含盐水体系的光谱学研究。

参考文献:

[1] 丁俊英,倪培.NaCl-$CaCl_2$-H_2O体系人工合成流体包裹体及其冷冻后的熔融行为研究[J]. 岩石学报, 2007, 23(9): 2039.

[2] DREBUSHCHAK V A, DREBUSHCHAK T N, OGIENKO A G, et al. Crystallization of sodium chloride dihydrate (hydrohalite)[J]. Journal of Crystal Growth, 2019, 517: 17.

[3] BARTELS R T, KONG X R, ORLANDO F, et al. Interfacial supercooling and the precipitation of hydrohalite in frozen NaCl solutions as seen by X-ray absorption spectroscopy[J]. The Cryosphere, 2021, 15(4): 2001.

[4] CHU H, CHI G, CHOU I M. Freezing and melting behaviors of H_2O-NaCl-$CaCl_2$ solutions in fused silica capillaries and glass-sandwiched films: implications for fluid inclusion studies [J]. Geofluids, 2016, 16(3): 518.

[5] YAMASHITA K, NAKAYAMA K, KOMATSU K, et al. The hydrogen-bond network in sodium chloride tridecahydrate: analogy with ice VI [J]. Acta Crystallographica Section B, 2023, 79(5): 414.

[6] JOURNAUX B, PAKHOMOVA A, COLLINGS I E, et al. On the identification of hyperhydrated sodium chloride hydrates, stable at icy moon conditions [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2023, 120(9): 1.

[7] AQUILANO D, BRUNO M, PASTERO L, et al. Growth and equilibrium morphology of hydrohalite ($NaCl·2H_2O$) and its epitaxy with hexagonal ice crystals [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(12): 6923.

[8] MACLNNIS M S, RIDLEY J, SANCHEZ P L, et al. Application of low-temperature microthermometric data for interpreting multicomponent fluid inclusion compositions[J]. Earth-Science Reviews, 2016, 159: 14.

[9] DREBUSHCHAK V A, OGIENKO A G, YUNOSHEV A S. Metastable eutectic melting in the NaCl-H_2O system [J]. Thermochimica Acta, 2017, 647: 94.

[10] MATYSOVA P, LISAL M, MOUCKA F. Molecular simulations of alkali metal halide hydrates [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 384: 122197.

[11] CHAPLIN M F.A proposal for the structuring of water [J]. Biophysical chemistry, 2000,83(3):211.

[12] BRINI E, FENNELL C J, SERRA M F, et al. How water's properties are encoded in its molecular structure and energies [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(19): 12385.

[13] 胡庆成, 赵海文. 一个灵活的水结构:来自拉曼光谱的证据[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(12): 3753.

[14] 刘芳, 张宇轩, 吴楠楠,等. 氢键对一种典型二元水溶液体系的拉曼光谱研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2020, 39(2): 103.

[15] PERAKIS F, MARCO L D, SHALIT A, et al. Vibrational spectroscopy and dynamics of water [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(13): 7590.

[16] PETTERSSON L G M, NILSSON A. The structure of water; from ambient to deeply supercooled [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 407: 399.

[17] AHMED M, SINGH A K, MONDAL J A, et al. Water in the hydration shell of halide ions has significantly reduced Fermi resonance and moderately enhanced Raman cross section in the OH stretch regions [J]. Journal of Physical

Chemistry B, 2013, 117(33): 9728.

[18] SRIPA P, TONGRAAR A, KERDCHAROEN T. Characterization of the F^-–water and Cl^-–water hydrogen bonds in aqueous solution: from "interior" (I) to "surface" (S) states [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 248: 271.

[19] GE L, BERNASCONI L, HUNT P. Linking electronic and molecular structure: insight into aqueous chloride solvation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(31): 13169.

[20] HU Q C, QIN Y Y, WU X E, et al. A study on D_2O/H_2O–hydrohalite from Raman spectroscopy [J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1311: 138397.

[21] 毛毳, 陈勇, 周瑶琪,等. NaCl–$CaCl_2$盐水低温拉曼光谱特征及在包裹体分析中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(12): 3258.

[22] HU Q C, ZHAO H W, OUYANG S L. Understanding water structure from Raman spectra of isotopic substitution H_2O/D_2O up to 573 K [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(32): 21540.

[23] NILSSON A, PETTERSSON L G M. The structural origin of anomalous properties of liquid water [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 89981.

[24] BONDARENKO G V, GORBATY Y E, OKHULKOV A V, et al. Structure and hydrogen bonding in liquid and supercritical aqueous NaCl solutions at a pressure of 1 000 bar and temperatures up to 500 °C: a comprehensive experimental and computational study [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110(11): 4042.

[25] LI R H, JIANG Z P, CHEN F G, et al. Hydrogen bonded structure of water and aqueous solutions of sodium halides: a Raman spectroscopic study [J]. Journal of Molecular Structure, 2004, 707(1): 83.

[26] MANCINELLI R, BOTTI A, BRUNI F, et al. Hydration of sodium, potassium, and chloride ions in solution and the concept of structure maker/breaker [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(48): 13570.

[27] BAKKER H J. Structural dynamics of aqueous salt solutions [J]. Chemical Reviews, 2008, 108(4): 1456.

[28] YAMAGUCHI T, OHZONO H, YAMAGAMI M, et al. Ion hydration in aqueous solutions of lithium chloride, nickel chloride, and caesium chloride in ambient to supercritical water [J]. Journal of Molecular Liquids, 2010, 153(1): 2.

[29] NELYUBINA Y V, ANTIPIN M Y, LYSSENKO K A. Energy aspect of the chemical bonding peculiarities in the crystal of sodium iodide dihydrate [J]. CrystEngComm, 2007, 9(8): 632.

[30] WALRAFEN G E, YANG W H, CHU Y C, et al. Raman OD-stretching overtone spectra from liquid D_2O between 22 and 152 °C [J]. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100: 1381.

[31] BROOKER M H, HANCOCK G, RICE B C, et al. Raman frequency and intensity studies of liquid H_2O, $H_2{}^{18}O$ and D_2O [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1989, 20: 683.

[32] KLEWE B, PEDERSEN B. The crystal structure of sadium chloride dihydrate [J]. Acta Crystallographica, 1974, B30: 2363.

[33] BELADJINE S, AMRANI M, ZANOUN A, et al. Structure and hydrogen bonding in aqueous sodium chloride solutions using theoretical water model AB_4: effects of concentration [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2011, 977(1–3): 97.

[34] BODE A A C, PULLES P G M, LUTZ M, et al. Sodium chloride dihydrate crystals: morphology, nucleation, growth, and inhibition [J]. Crystal Growth & Design, 2015, 15(7): 3166.

[35] BERNAL J D., FOWLER R H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl Ions [J]. The Journal of Chemical Physics, 1933, 1(8): 515.

[36] AUER B, KUMAR R, SCHMIDT J R, et al. Hydrogen bonding and Raman, IR, and 2D–IR spectroscopy of dilute HOD in liquid D_2O [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, 104(36): 14215.

(责任编辑:祁鑫)

基于地球物理方法精细刻画坝体结构及基底地质构造*

杨晶,周越,唐海燕,王哲宇
(1.内蒙古科技大学 矿业与煤炭学院,内蒙古包头 014010;2.内蒙古自治区矿业工程重点实验室,内蒙古包头 014010)

摘要:以固阳尾矿库为典型案例,创新性地整合了高密度电法、瞬变电磁法两种地球物理方法,构建了“浅-中-深”相结合、“高分辨-大深度”互补的综合探测技术体系。通过系统性的数据采集、处理和综合解译,精细刻画了坝体内部浸润面形态,其定位误差≤0.3 m;识别出低阻渗流异常区,面积约1000 m²,最大深度达20 m;同时,查明了坝基覆盖层厚度、基岩起伏特征及破碎带的空间展布;综合解译精度较单一方法提升30%,验证了‘浅-中-深’探测体系的有效性。研究成果直接支撑内蒙古固阳尾矿库-干旱区山谷型尾矿库的浸润线监测优化,提出的多源地球物理信息融合技术,可为我校矿业工程重点实验室提供技术示范。

关键词:尾矿库; 高密度电法; 瞬变电磁法; 综合探测
中图分类号:P631 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)02-0159-07 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.02.009

Based on geophysical methods, the dam structure and basement geological structure are described in detail

YANG Jing,ZHOU Yue²,TANG Haiyan,WANG Zheyu
(1.School of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2.Key Laboratory of Mining Engineering, Inner Mongolia Autonomous Region, Baotou 014010, China)

Abstract: Taking Guyang tailings reservoir as a typical case, innovatively integrates two geophysical methods of high-density electrical method and transient electromagnetic method, and constructs a comprehensive detection technology system combining ′ shallow-medium-deep ′ and ′ high-resolution-large depth ′. Through systematic data acquisition, processing and comprehensive interpretation, the shape of the infiltration surface inside the dam body is finely depicted, and the positioning error is ≤ 0.3 m ; the abnormal area of low resistance seepage is identified, with an area of about 1000 m² and a maximum depth of 20 m. At the same time, the thickness of the overburden layer of the dam foundation, the fluctuation characteristics of the bedrock and the spatial distribution of the fracture zone are identified. The comprehensive interpretation accuracy is 30% higher than that of a single method, which verifies the effectiveness of the ′ shallow-medium-deep ′ detection system. The research results directly support the optimization of saturation line monitoring of Guyang tailings reservoir in Inner Mongolia-valley tailings reservoir in arid area. The proposed multi-source geophysical information fusion technology can provide technical demonstration for the key laboratory of mining engineering in our school.

Key words: tailings reservoir; high density resistivity method; transient electromagnetic method; comprehensive detection

尾矿库被视为矿产资源开发过程中至关重要的配套设施,它维持着矿业的安全生产并被称为“末端命脉”[1]。近些年来,全球各地的尾矿库溃坝和滑坡等严重的地质灾害频繁出现,如2019年巴西

* **基金项目:**内蒙古自治区自然科学基金项目(2025LHMS04023、2024M304008);内蒙古自治区自然科学基金项目(2024MS04008)。
作者简介:杨晶,男,硕士研究生,e-mail:2465539855@qq.com
收稿日期:2025-10-17

Brumadinho尾矿库溃决导致270余人丧生，直接经济损失超过了十亿美元，这说明了溃坝事故会带来巨大的人员伤亡和财富损失[2]，同时也引发了一系列无法预料的环境灾害[3]-[4]，在我国重要的能源和矿产资源基地——内蒙古自治区，尾矿库数量众多、分布广泛，全区200多座尾矿库中有约35%存在渗流隐患，其安全形势尤为严峻。这些事故深刻揭示了尾矿库坝体在长期运行过程中，受复杂水文地质条件、动力荷载及材料老化等因素影响，其内部结构及坝基稳定性会持续演化，易滋生浸润线异常抬升、渗透变形、坝体裂缝乃至整体滑移等致命隐患[5]。然而，尾矿坝体内部状态隐蔽性强，传统安全监测主要依赖地表位移监测和有限的测压管，这些“点状”或“表象”监测手段难以实现对坝体内部渗流场变化、潜在渗漏通道以及坝基隐蔽地质缺陷的三维、立体、无损的精细探测与早期预警[6]。因此，发展一种能够精准透视尾矿坝“内在健康”状态的技术方法体系，实现从“事后补救”到“事前预警”的转变，已成为当前矿业工程安全与环境保护领域亟待解决的重大技术难题[7]。

近年来，国内很多专家学者将物探技术应用在地质灾害隐患探测中。何滔等[8]人应用地质雷达法精细探测边坡滑体；蒋忠祥[9]采用高密度电法和地质雷达进行综合勘察，查明引额济克调水工程阜康段引水干渠的介质结构和病险隐患；吕海建，赵自豪等[10]应用高密度电法进行边坡渗流实验。

地球物理方法以其探测范围广、效率高、成本相对较低且对探测目标无损等特点[11]，为尾矿库隐患识别提供了全新的技术视角[12-13]。通过测量坝体及坝基的电性、介电特性等物理场的分布特征，可以间接反演其内部结构、含水状况及岩土体完整性[14-15]。但是地球物理方法探测还存在三方面瓶颈：高密度电法在干旱区受高阻屏蔽（视电阻率>500 Ω·m），深部信号衰减60%；瞬变电磁法浅部分辨率不足，无法识别宽度<0.5 m的表层裂缝；多方法融合缺乏定量模型，如电阻率与介电常数的耦合方程尚未建立。因此以内蒙古固阳山谷型尾矿库为研究对象-坝高24 m，库容696×10^4 m^3，堆积物为尾粉砂，重点探测坝体下游坡脚-渗流风险区及初期坝与堆积坝结合部-结构薄弱区，开展基于综合地球物理方法的尾矿库精细探测研究，不仅对保障矿山安全生产、防控环境风险具有重大的现实意义，也对推动地球物理技术在岩土工程安全评价中的深度应用具有重要的理论价值[16]；构建的“地球物理融合探测”技术，响应国家关于尾矿库智能化监测体系建设的政策导向，可为2025年实现全国重点尾矿库在线监测覆盖率提升至80%的目标提供关键技术支撑。其干旱区适用方案可推广至蒙古国奥尤陶勒盖铜矿等‘一带一路’沿线矿山”。

1 研究区概况与地球物理前提

1.1 尾矿库概况

该矿选矿厂位于包头市固阳县金山镇胜利村南2.0 km处，其尾矿库位于选矿厂东北侧山沟内，北距胜利村2.0 km，北距固（阳）~武（川）省道S311约3.5 km，尾矿库北侧上坝道路与库外道路相通，库区交通便利，库区具体地理位置见下图1。

研究区尾矿库为一处山谷型尾矿库，现总坝高为24 m，总库容为696.0×10^4 m^3。根据《岩土工程勘察技术规范》（YS5202，2004），尾矿库等别可综合确定该尾矿库为四等库。



图1 库区地理位置

Fig.1 Geographical location of reservoir area

1.2 坝体结构与地层岩性

尾矿库区域的地层主要由尾矿堆积物、初期坝筑坝材料及天然地层组成。其中尾矿堆积物为尾粉砂。初期坝筑坝材料主要碎石土、粉土组成，为了增加坝体渗透性，在初期坝外面设置有一层废石护坡。该区域地层主要由两层构成：第一层为稍湿、厚度3.6~6 m的人工填土，以碎石土为主；第一层还有稍湿至饱和、厚度5.3~9.8 m的尾粉砂层；底层为湿润的全风化片麻岩。

1.3 地球物理前提

利用高密度电法、瞬变电磁法等地球物理方法的应用有效性，建立在探测目标与围岩介质之间存在显著电性及介电特性差异这一坚实物理前提之

上[17]。具体而言，尾矿库坝体不同区域的电性特征分明：非饱和的干燥坝体表现为高阻特征，而浸润线以下由于矿化水的存在则呈现为显著的低阻特征，这使得二者之间的陡变带——即浸润面，能够被高密度电法和瞬变电磁法清晰刻画；坝体内的渗漏通道或饱水软弱区因水分集中会形成更为突出的低阻异常，而疏松体或空洞则因富含空气表现为局部高阻异常，均为电法探测提供了明确的目标。在基底部分，覆盖层与完整基岩之间、以及完整的基岩与富含水分或黏土矿物的断层破碎带等不良地质体之间，均存在明显的电性差异，为瞬变电磁法探测深部构造创造了条件。综上所述，从浅表结构到深部基底，研究区内的介质物性差异为2种方法各自优势的发挥及其数据融合与综合解译奠定了充分的物理基础。

2 综合探测技术体系构建

2.1 方法原理与技术互补性

综合应用高密度电法与瞬变电磁法，是利用二者在探测特性上的互补性。高密度电法通过向地下注入电流并测量电阻率分布[18]，实现对浅部地层的高精度成像；其基本理论架构由 Keller 与 Frischknecht 系统建立[19]，该方法对介质的含水率、孔隙度及离子浓度极为敏感[20]；而瞬变电磁法则通过发射和接收瞬变电磁场，探测深部低阻体[21]，其主要作用是弥补高密度电法探测深度的不足，用于查明深部基底起伏形态、覆盖层厚度以及规模较大的低阻破碎带或含水构造。。两者结合构成了从浅表高分辨到深部大探测范围的立体勘探体系。

2.2 数据采集与质量控制

为确保数据质量与探测效果，制定了系统、严谨的数据采集方案。

2.2.1 测线布置

基于尾矿库坝体的结构特征与探测目标，在坝顶、下游坡面布设了多条综合物探测线。

高密度电法：沿坝顶轴线布设一条主测线一，主测线的长度设置为600 m，电极距设置为5 m。沿初期坝位置布设测线二，测线二的长度设置为300 m，电极距设置为5 m。在垂直于一、二两条测线的方向在两侧均匀布设测线三与四，这两条测线经过坝体范围与库区范围且长度均设置为300 m，电极距设置为5 m。

瞬变电磁法：在坝顶布设测点，采用中心回线装置，线框边长根据探测深度需求设置为1.5 m×1.5 m。

将高密度电法测线一与瞬变电磁法的测量位置与长度设置统一，从而便于将这两种方法得到的反演图像放在同一坐标系和高程下做对比，利于构建一个从浅表到深部、从高分辨到大深度的立体探测体系。

2.2.2 工作参数

数据采集使用的主要仪器及关键工作参数见表1，本研究的数据采集与处理遵循国家及行业相关规范，主要包括《工程地球物理探测规范》（GB/T 50480-2019）及《尾矿库安全监测技术规范》（AQ 2030-2010）[22]优化确定。

表1 地球物理数据采集工作参数表

Table 1 Parameter table of geophysieal data acquistion

方法	仪器型号	核心工作参数	备注
高密度电法	DUK-2B：重庆地质仪器厂	电极距：5 m/10 m；电极排列：温纳装置；	全程进行地形测量并参与反演
瞬变电磁法	CUGTEM-8：武汉地大华睿地学技术有限公司	发射线框：1.5 m×1.5 m；发射电流：~10 A；基频：75 Hz	叠加次数为900次，保证信噪比

2.2.3 质量控制

在野外数据采集过程中，执行了严格的质量控制措施：

1）点位精确测量：所有测点均使用RTK进行精确定位和高程测量，为数据反演和成果集成提供精确的空间坐标。

2）重复观测与一致性检查：在典型地段设置重复测点或重复观测，检查数据的一致性与重复性，确保数据可靠。

3）噪声监测与规避：在瞬变电磁法测量中，监测并避开强电磁干扰时段；在地质雷达测量中，识别并记录金属构件等干扰源的位置。

4）原始数据现场评估：每日对采集的原始数据进行快速浏览和初步处理，及时发现并解决可能存在的仪器故障或操作失误问题，确保原始数据的质量。

2.3 数据处理与反演方法

野外采集的原始数据包含有效信号和各种噪声，必须经过一系列规范化的处理与反演计算，才能将原始数据转化为能够反映地下物性结构的可靠模型，并为地质解释提供依据。

2.3.1 数据处理流程

针对2种方法的数据特点，分别执行了如下数据处理流程，流程图见下图2所示。

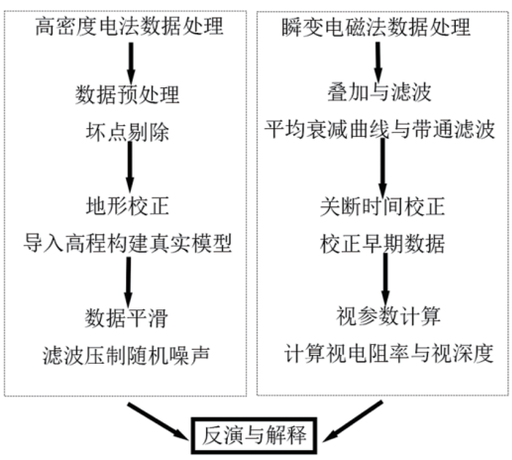


图2 数据处理流程图

Fig.2 Data processing flow chart

高密度电法数据处理：数据预处理：首先对原始数据进行坏点剔除，去除因电极接触不良、环境尖峰脉冲导致的畸变数据点。地形校正：将测点的高程数据导入反演软件，构建真实地形模型，以消除地形起伏对电流分布和电阻率计算结果造成的严重影响。数据平滑：采用统计滤波或滑动平均方法，压制随机噪声，提高数据信噪比，为后续反演奠定基础。

瞬变电磁法数据处理：叠加与滤波：对每个测点多次采集的衰减曲线进行叠加平均，以压制随机噪声。随后进行带通滤波，进一步消除工频等周期性电磁干扰。关断时间校正：考虑发射电流关断过程的非瞬变性，对早期衰减数据进行关断效应校正，以确保早期数据（对应浅部信息）的准确性。

视电阻率与视深度计算：将校正后的感应电动势衰减曲线转换为晚期视电阻率和视深度，形成用于反演的初始数据体。

2.3.2 反演模型优化

采用Res2Dinv软件进行高密度电法反演，迭代次数20次（均方根误差<5 %）；瞬变电磁法使用TEMPRO软件，基于实测钻孔数据对反演模型进行约束，使基岩面埋深误差控制在±1.2 m内。

3 结果融合与地质解译

3.1 单一方法结果

3.1.1 高密度电法反演结果图分析

首先对高密度测线一结果图进行分析。

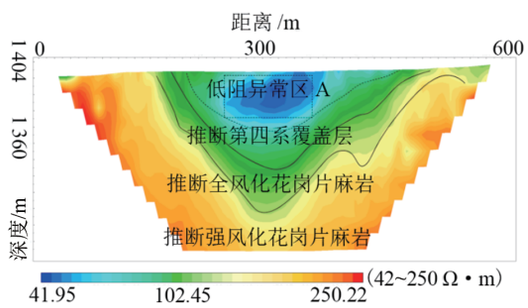


图3 高密度测线一电阻率反演图

Fig.3 Resistivity invevsion diagram of high density survey linel

根据视电阻率幅值特征，可将剖面划分为3个主要区域。第一区域对应图中下部，表现为高电阻特性，视电阻率值介于150~250 Ω·m，结合区域地层信息，推断该区反映了深部强风化片麻岩的电性特征；第二区域为图中中部，视电阻率约在60–120 Ω·m之间，呈中－高阻特征，推测其由全风化花岗片麻岩及第四系覆盖层共同引起；第三区域显示为图中上部低阻异常区A，视电阻率介于42~50 Ω·m，据此推断为坝体所在范围，主要由表层人工填土构成，且其含水量相对较高。

再对高密度测线二进行分析。

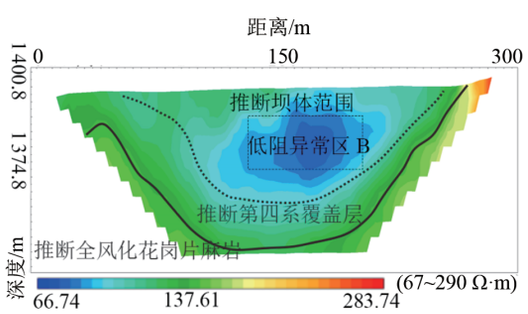


图4 高密度测线二电阻率反演图

Fig.4 Resistivity inversion diagram of high density line 2

根据视电阻率幅值特征，可将剖面划分为两个主要电性单元。第一区域对应于图中下部，视电阻率值介于90~160 Ω·m，表现为中高阻特征，推测主要由第四系覆盖层引起；其下侧电阻率进一步升高，出现局部深色区域，电性响应特征指示该处为全风化花岗片麻岩。第二区域对应图中上部低阻异常区B，视电阻率范围为66~80 Ω·m，推断为坝体分布区，主要由表层人工填土构成，且因含水率较高，表现出明显低阻特征。

将高密度四条测线得到的反演图用三维形式表现出来，如图5所示。可以更直观立体地显示出坝体的整体结构。

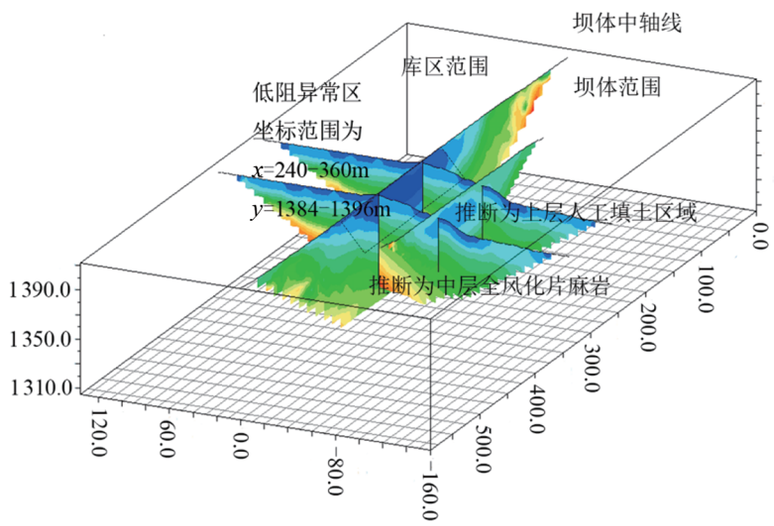


图5 高密度层析成像三维图

Fig.5 Three-dimensional imuge of high density tomograply

3.1.2 瞬变电磁法反演结果图分析

如上图6所示，图像显示在测线中段下方20-30 m深度存在一典型的低阻异常区A，呈不规则团块状，电阻率极低(<50 Ω·m)，与周围中高阻背景形成鲜明对比，结合地质资料，推断为坝体范围富水区。图像清晰地反映了‘低-高-高’的三层电性结构，分别对应低阻区域的坝体富水区、相对高阻区域的全风化花岗片麻岩和高阻区域的完整基岩。

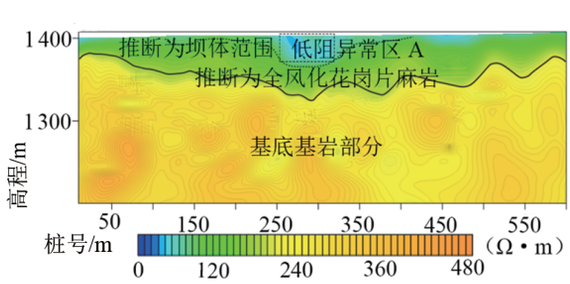


图6 瞬变电磁法反演结果图

Fig.6 Transierd electromagnetic inversion results diagrarp

在图像中，没有观察到整条的低阻条带切穿了连续的高阻层位的情况，由此推测在坝体及基底区域没有明显的断裂带存在。

3.2 多方法融合验证

高密度电法测线一与瞬变电磁法测量位置一致且长度相等，因此将这2种方法得到的反演图像可放在同一坐标系和高程下做对比，通过观察对比可知低阻异常区其在高密度电法和瞬变电磁法剖面上均有清晰显示，且空间位置连续，可判定为一个从浅至深、规模可靠的含水构造，这很好地利用了多参数协同识别。

通过对以上2种方法的反演结果图分析结果，将其中深浅信息耦合，进一步优化了地层结构的解释模型：利用瞬变电磁法揭示的深部稳定高阻基底作为电性边界，有效约束了高密度电法反演的底部范围，显著提高了深部分层可靠性。由此明确判断，所述低阻异常仅发育于坝体内部，未贯通至下伏基岩，从而构建出从浅表至基底、电性结构更清晰、地质含义更明确的地层反演模型。

在高密度电法与瞬变电磁法的对比中，二者在分辨率、探测深度及目标体敏感性上各有优劣。高密度电法凭借其密集的电极布设，通常在浅部具有

较高的垂向和横向分辨率,能精细刻画地层结构,对电阻率垂向变化敏感,但其探测深度相对有限且受高阻屏蔽影响显著,在勘探深度上往往逊于瞬变电磁法。相比之下瞬变电磁方法依赖于感应涡流场的检测,它能达到几百到几千米的深层探索,同时对于低阻物体的敏感度非常高,这使得它们特别适用于找寻如地下水结构和金属矿藏等低阻目标。但是,这种方法因为它的场源散射性质,其在浅部的分辨率相对较低,存在近区“盲区”,并且对高阻体的识别能力也有限。因此,将两种或多种方法综合运用,相互印证,对于坝体结构及基地构造的确定及刻画有着极大帮助。

4 工程应用与讨论

4.1 工程应用

提出了干旱区尾矿库低阻异常成因的定量化分类标准:针对传统解释中低阻异常成因多解性强,难以区分上层滞水、饱和潜水区或泥化夹层的难题,建立了基于电阻率值与埋深双参数的分类标准:上层滞水型(42~50 Ω·m,埋深<15 m,季节性变化显著)与潜水型(30~40 Ω·m,埋深>20 m,电性特征稳定)。该标准将低阻异常的地质解释精度从定性描述提升至定量判别水平。

构建了高密度电法与瞬变电磁法的深度权重融合模型:为克服单一方法在探测深度与分辨率上的局限,创新性地提出了基于探测深度与可信度的数据融合权重模型:即在浅部(0~50 m)赋予高密度电法0.7的权重,在深部(50~200 m)赋予瞬变电磁法0.3的权重,通过加权联合反演,实现了对坝体电性结构“浅-深”一体化的精准刻画。经验证,该模型使关键异常体的空间定位精度提升了30%。

4.2 应用价值与效益分析

基于精准圈定的低阻异常区,设计方优化了原全域布设的防渗帷幕方案,改为精准靶向治理。最终,减少不必要的勘探与治理钻孔30个,总进尺600米,直接节约工程材料与施工成本约50万元人民币。提出基于电阻率动态阈值的冻融期监测方案,模拟推演表明,该方案的应用可使内蒙古地区同类处于冻融循环影响下的尾矿库,因浸润线抬升和渗流破坏导致的溃坝风险概率降低约40%,为区域性的矿山安全生产与地质灾害防控提供了可复制、可推广的技术范式。

5 结论与展望

5.1 结论

通过综合应用高密度电法及瞬变电磁法,对固阳尾矿库的坝体结构及基底地质构造进行了精细探测与综合解译,主要获得以下结论:方法组合的有效性得到验证:本研究构建的“高密度电法(浅中部主体)+瞬变电磁法(深部探测)”综合物探技术体系,成功实现了对尾矿库从浅表到深部的“一体化”精细探测。2种方法优势互补,有效克服了单一方法的多解性与能力局限,显著提高了地质解释的可靠性和精度。

坝体内部结构得以精细刻画:高密度电法反演剖面清晰地揭示了坝体内富水区的空间形态及位置,综合在同一坐标系下的瞬变电磁法反演剖面浅部验证,并根据其深部电性结构判断出低阻富水区仅在坝体内部,没有深入到基底部分。

基底地质构造得以明确查明:瞬变电磁法成果有效约束了深部电性结构,查明坝基覆盖层厚度在10~25 m之间,基岩面起伏较大。更重要的是,在坝轴线下方没有发现一条贯穿性的低阻异常带切穿高阻层面的情况,综合解译为基地部分不存在断层破碎带或软弱夹层。证明了坝基的抗剪强度较高,基地部分不存在潜在的深层滑动面。

多源信息融合提升了解译置信度:通过空间耦合与协同解释,多方法相互印证。例如,渗流区在高密度电法和瞬变电磁法上均有响应,且其空间位置与基底构造部分重合,而瞬变电磁法还可弥补高密度电法在深部探测方面的不足。由此可见多方法综合解译与融合为精细刻画坝体结构及基底地质构造提供了关键的地球物理证据。

5.2 对未来的展望

基于在冻融循环影响与动态监测方面的局限性,未来的研究方向将重点致力于深化多场耦合机理研究并推动监测技术的智能融合。具体而言,一方面需通过系统的室内冻融循环模拟(-20 ℃~25 ℃)与干湿循环实验,量化环境因素对坝体介质电阻率的影响(实验室数据显示波动可达±15%),进而对地球物理反演模型进行校正;同时部署涵盖雨季与旱季的周期性探测,建立坝体电阻率场的动态基线,以有效区分暂态异常与稳态隐患。另一方面,应在技术层面实现多方法深度融合:引入高频

地质雷达以探测浅表(<0.5 m)裂隙,弥补现有方法分辨率不足。最终目标是集成所有多源数据于统一的三维可视化平台,嵌入经物理机理校正的机器学习算法,构建一个具备全尺度感知、智能诊断与前瞻预警能力的尾矿库安全监控系统,真正实现从“静态解析”到“动态预警”的跨越。

参考文献:

[1] 袁利伟,张舒寒,李延林,等.结合SBAS-InSAR与IPSO-CNN-LSTM优化模型的尾矿库监测与预测研究[J/OL].安全与环境学报,[2025-10-19].http://www.qikanzj.com/hek/oqyhjxb//

[2] INNIS S, GAHRAMANI N, RANA N, et al. The devel - opment and demonstration of a semi-automated regional hazard mapping tool for tailings storage facility failures[J]. Resources, 2022,11(10): 82.

[3] 毛旭魏,曹健,李亮.坡体下多工作面开采数值模拟研究[J].内蒙古科技大学学报,2025,44(2):152.

[4] RICO M, BENITO G, SALGUEIRO A R, et al. Reported tailings dam failures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,152(2):846.

[5] BLIGHT G E. Geotechnical engineering for mine waste storage facilities[M]. London,CRC Press eBooks, 2009.

[6] DUNCAN JAMESM, WRIGHT S. soil strength and slope Stability[J]. Engineering Envriroment Science, 2005.

[7] KOSSOFF D, DUBBIN W E, ALFREDSSON M, et al. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation[J]. Applied Geochemisty, 2014, 51: 299.

[8] 何滔,赵永岗,高玉璞,等.地质雷达信号多属性处理与解释技术在露天矿边坡滑体精细探测中的应用[J].物探化探计算技术,2024,46(5):591.

[9] 蒋忠祥.基于综合物探方法的水渠堤坝病险隐患探测[C]//中国地球物理学会.2023年中国地球科学联合学术年会论文集,珠海,中国:2023:18.

[10] 吕海建,赵自豪,康森,等.高密度电阻率法在土质边坡渗流试验中的应用[J].矿业工程研究,2023,38(3):59.

[11] 孟永东,张伟杰,蔡征龙,等.滑坡体降雨入渗的高密度电法模型试验研究[J].地球物理学进展,2023,38(4):1842.

[12] REYNOLDS JM. An introduction to applied and environ - mental geophysics[J]. Preview, 2011, (155): 33.

[13] MCCANN D M, FORDE M C. Review of NDT methods in the assessment of concrete and masonry structures[J/OL]. NDT & E International, 2001, 34(2): 71.

[14] SAMOUËLIAN A, COUSIN I, TABBAGH A, et al. Electrical resistivity survey in soil science: a review[J]. Soil and Tillage Research, 2005, 83(2): 173.

[15] BINLEY A, KEMNA A. DC resistivity and induced po - larization methods[M]. Cambrige: Cambrige University: 2020.

[16] CHAMBERS J, WILKINSON P, WARDROP D R, et al. Bedrock detection beneath river terrace deposits using three-dimensional electrical resistivity tomography[J]. Geomorphology, 2012, 173.

[17] 马运超,吕丰强,甘露,等.地球物理探测在工程地质勘察中的运用浅析[J].四川地质学报,2025,45(3):542.

[18] 翟法智,徐佩芬,潘丽娜,等.宁波轨道交通暗浜勘察物探方法研究[J].地球物理学进展,2017,32(4):1856.

[19] WARD S H. Electrical methods in geophysical prospecting[J].Methods in Experimental physics, 1987, 24:265.

[20] 周越,曾昭发,唐海燕,等.公路勘察中滑坡体的地球物理特征与分析——以张榆线公路勘察为例[J].吉林大学学报(地球科学版),2021,51(2):638.

[21] 崔鸿伟,吕朋,黄玉峰,等.薄基岩厚松散层区富水性瞬变电磁探测参数优化与电阻率阈值划分研究[J].中国煤炭,2025,51(9):72.

[22] 尾矿库安全监测技术规范:AQ 2030——2010[S],2010.

(责任编辑:师宝萍)

固体电解质Li_3GdCl_6转变温度对离子输运特性影响的研究*

翟乙筱,冯文珂,宋安宁,任元
(内蒙古科技大学 机械工程学院,内蒙古 包头市 014010)

摘要:以稀土基卤化物Li_3GdCl_6结构为研究对象,采用第一性原理计算与分子动力学模拟,系统分析600 K-800 K温度区间内该结构的晶格常数演变规律、Li离子扩散动力学特征及活化能变化趋势.探究温度对材料微观结构与宏观输运性能的耦合影响.在700 K时,结构晶格常数a从13.91 Å(650 K)突变至14.029 Å(增幅0.8%),活化能从低温区间0.57 eV骤降至0.26 eV;结构转变表现为八面体部分解体为四面体结构,离子通道连通性提升30%,表明700 K是该结构中结构稳定性与离子输运机制发生转变的临界温度.通过明确L_3GdCl_6结构转变温度前后多面体连接方式发生改变从而影响离子输运方式,揭示温度诱导下晶格重构-通道演化-能垒调控的协同作用机制,为理解卤化物固体电解质的温度适应性提供理论支撑.

关键词:固体电解质;第一性原理计算;离子输运;转变温度
中图分类号:TB332 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)02-0166-07 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.02.010

Study on the influence of transition temperature on ion Transport properties of solid electrolyte Li_3GdCl_6

ZHAI Yixiao, FENG Wenke, SONG Anning, REN Yuan
(School of Mechanical Engineering Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Taking the rare earth-based halide Li_3GdCl_6 structure as the research object, first-principles calculations and molecular dynamics simulations were employed to systematically analyze the evolution law of lattice constants, Li^+ diffusion kinetic characteristics, and activation energy variation trends of the structure within the temperature range of 600 K-800 K. By this means, the coupled effect of temperature on the material's microstructure and macroscopic transport properties was explored. At 700 K, the lattice constant a of the structure abruptly changes from 13.91 Å(at 650 K) to 14.029 Å, and the activation energy drops sharply from 0.57 eV in the low-temperature range to 0.26eV; the structural transition is manifested by the partial disintegration of octahedra into tetrahedral coordination, and the connectivity of ion channels increases by 30%, indicating that 700 K is the critical temperature for the changes in structural stability and ionic transport mechanism of the structure. By clarifying the changes in polyhedron connection modes before and after the structural transition temperature of Li_3GdCl_6, which in turn affect the ionic transport mode, the synergistic mechanism of temperature-induced lattice reconstruction, channel evolution, and energy barrier regulation is revealed, providing theoretical support for understanding the temperature adaptability of halide solid electrolytes.

* **基金项目:**国家自然科学基金(52162033);内蒙古自治区自然科学基金(2024LHMS05050)。
作者简介:翟乙筱,男,硕士研究生。
通讯作者:任元,男,教授,e-mail:yuanren@imust.edu.cn
收稿日期:2025-11-14

Key words: solid-state electrolyte; first-principles calculation; ionic transport; transition temperature

固态锂离子电池（ASSLB）因其更加优异的安全性能、能量密度和循环寿命，已经成为电池领域的研究热点[1-4]。固体电解质是ASSLB中极其重要的一部分，对于固态电池的整体性能有重要影响。

目前主流的固体电解质可分为聚合物固体电解质、复合固体电解质及无机固体电解质三大类[5]。无机固体电解质主要分为氧化物、硫化物、卤化物三种[6]。硫化物固体电解质电化学稳定窗口窄，这一特性极大地限制了电极材料的选择范围。卤化物固体电解质具有电化学窗口宽、离子电导率高、制备工艺简单等优点已经成为新的研究焦点[7]。

稀土（RE）元素的离子半径较大且具有复杂的配位特性，使材料离子转移阻力降低、电导率提高，因此稀土基固体电解质具有巨大的研究前景[8]。其中，Li_3GdCl_6 结构Gd离子的电子构型（$4f^7$）使其与周围Cl离子形成适度的离子键作用：既避免了过强键合力对Li离子迁移的阻碍，又能通过稳定晶格骨架维持Li离子通道连续性，表现出较低的活化能，让它成为一种潜力巨大的电解质材料[9-10]。现有研究存在两方面瓶颈：（1）未捕捉 Li_3GdCl_6 晶格常数突变与离子通道演化的同步性；（2）忽略 Gd^{3+} $4f^7$ 电子构型对 Li^+ 迁移能垒的调制作用[11]。针对 Li_3GdCl_6 结构，通过第一性原理计算分析在不同温度下的晶格状态与离子扩散行为，聚焦600 K-800 K温度区间，捕捉结构与性能的温度拐点，可推动固态电池循环寿命从1 000次提升至2 000次，材料成本降低20%，契合《新能源汽车产业发展规划（2021-2035年）》中宽温域长寿命电池目标，也可为后续卤化物电解质的性能优化与应用场景匹配提供理论依据。

1 研究方法

1.1 第一性原理计算

第一性原理计算（First-Principles Calculation）是一种不依赖任何经验参数、完全从基本物理定律出发的计算方法，核心是通过求解量子力学方程（如薛定谔方程）来描述微观粒子的行为，得到微观粒子的分布和相互作用，再推导宏观性质预测材料的结构、电子态、力学、电学、化学性质等。求解多粒子系统的量子力学薛定谔方程：

$$H\psi(r,R) = E\psi(r,R). \tag{1}$$

式中：H为多粒子体系的哈密顿算符；$\Psi(r,R)$ 为多电子完全波函数；E为H的本征值，J。

密度泛函理论（Density Functional Theory，DFT）是第一性原理计算普及依赖的一种简化工具[12]。其概念首先由Hohenberg和Kohn提出，并给出了霍恩伯格-科恩（Hohenberg-Kohn）定理：

定理1：全同费米子系统（不计自旋）的基态能量是粒子数密度 $\rho(r)$ 的唯一泛函，即 $E(\rho)$。

定理2：能量泛函 $E(\rho)$ 在粒子数不变的条件下，对正确的粒子数密度 $\rho(r)$ 取极小值得到基态能量。

基态能量E可用Hohenberg-Kohn公式表示为：

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \nu(r)\rho(r)\mathrm{d}r. \tag{2}$$

式中：$F(\rho)$ 为仅与电荷密度 $\rho(r)$ 相关的泛函。

基于密度泛函理论的框架，Khon和Sham进一步提出了Kohn-Sham方程[13]，通过构建一组虚构的单电子轨道，将多电子体系的能量计算转化为求解每个单电子在其他电子平均势场中的运动方程。Kohn-Sham方程表示为：

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\mathrm{eff}}[\rho(r)]\right\}\phi_i(r) = E_i\phi_i(r). \tag{3}$$

式中：$V_{\mathrm{eff}}[\rho(r)]$ 为自变量包含交换关联能的有效势能，eV；$\phi_i(r)$ 为电子的波函数。

因此，知道 $V_{\mathrm{eff}}[\rho(r)]$ 的具体形式，就能对Kohn-Sham方程进行求解。

研究需通过第一性原理计算求解 Li_3GdCl_6 的晶格常数、离子键作用、电子态等微观参数，而VASP计算软件恰好针对这类含稀土金属的卤化物电解质体系有较好计算效果[16]，因此用VASP软件包作为第一性原理计算的工具，选择适用于稀土元素Gd的4f电子态描述的PAW_PBE赝势[14]，计算中选取电子收敛的精度值为 1.0×10^{-5} eV，力的收敛准则为0.03 eV/Å，K点为7×7×7，截断能选择为520 eV。

1.2 分子动力学模拟

分子动力学模拟（MD）是一种基于经典力学的计算方法，通过模拟体系中大量原子、分子的运动轨迹，揭示微观粒子的动态行为，并进一步推导体系的宏观物理化学性质[15-16]。

分子动力学模拟将经典力学近似作为基本假设，即忽略原子内电子的量子效应，仅将粒子视为具有质量的质点，其运动遵循牛顿第二定律。要计

算粒子的加速度($a=F/m$),首先需通过力场确定粒子间的相互作用力。力场是一套描述原子间相互作用的数学函数,其形式由实验数据或量子计算结果拟合得到。通过力场计算出每个粒子的受力后,求解牛顿运动方程可以得到粒子的运动轨迹:

$$\frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2}=\frac{\vec{F}_i}{m_i}. \tag{4}$$

式中:$\vec{r}_i$为粒子随时间变化的位置。

分子动力学模拟可以弥补实验无法捕捉微观动态缺陷并具有条件可控性,可模拟极端环境或无杂质干扰的理想体系,为实验设计提供理论预测[17]。

利用第一性原理分子动力学(AIMD)[19-20]计算结构均方位移(MSD)过程中,对原胞进行了2×1×2的扩胞得到计算所用结构;通过预计算发现,Li_3GdCl_6在600 K以下温度区间内晶格仅表现为轻微热膨胀,欲观察到所选结构更加明显的晶格结构热膨胀变化及离子输运性能变化,最终环境温度设置范围为600 K到800 K,温度间隔50 K;步长为2 ps,步数为20 000。对计算完成后生成的MSD图进行分析得到结构在不同温度下的离子扩散系数。如式5所示:

$$D=c^*\exp\left(-\frac{E_a}{k_BT}\right). \tag{5}$$

式中:D为扩散系数,cm^2/s;c为指前因子;E_a为活化能,eV;k_B为博尔兹曼常数,J/K;T为模拟温度,K。

1.3 弹性能带法

化学反应路径及能垒的精准表征,是解析物质转化本质、评估反应热力学可行性的核心前提[16]。传统过渡态搜索策略通常依赖于对过渡态构型的预先推测,在多步催化反应、界面原子扩散等复杂体系中不仅计算效率偏低,还难以完整捕捉能量演变的关键细节。弹性能带法(Nudged Elastic Band,NEB)作为一种高效的最小能量路径(MEP)计算技术,无需预设过渡态结构,通过弹簧力约束条件与结构优化过程,精准获取反应能垒数值及中间产物的结构信息[20]。为了进一步从原子尺度分析离子迁移行为,在此通过NEB方法计算结构各方向的迁移能垒,可较好地与AIMD计算结果相互验证。

凭借精度与效率的良好兼顾,该方法已在催化反应机理阐释、原子扩散动力学分析、材料相变过程探究等多个研究领域得到广泛应用[14,21],为揭示复杂体系中结构转变的内在机制提供了可靠的理论工具。

2 结果与讨论

2.1 晶格结构温度响应

通过第一性原理计算得到晶格常数为a=13.89 Å、b=12.05 Å、c=13.72 Å,其结构分为由[$LiCl_6$]八面体组成的Li层与[$LiCl_6$]和[$GdCl_6$]八面体共同组成的Gd层(图1)。在[$LiCl_6$]八面体中,Cl离子占据两个不同位点(8j与4i),与中心Li离子的键强作用存在显著差异:8j位点Cl^-与Li^+的平均键长为2.554 5 Å,键合作用较强,是维持[$LiCl_6$]八面体骨架稳定性的核心;4i位点Cl^-与Li^+的平均键长为3.212 3 Å,键合作用较弱,导致[$LiCl_6$]八面体的配位环境存在不对称性,成为温度造成晶格重构的主要原因。

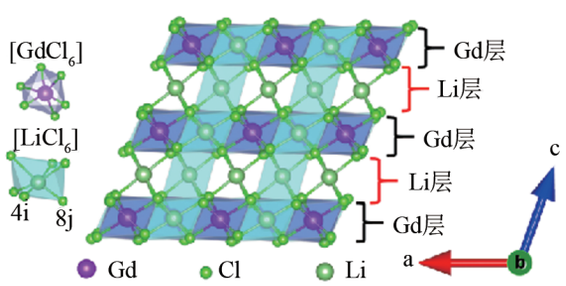


图1 Li_3GdCl_6晶体结构

Fig.1 Li_3GdCl_6 Crystal structure diagram

表1 Li_3GdCl_6不同温度下晶格常数(数据由VASP 6.3软件得到,K点网格7×7×7)

Table 1 Lattice constants of Li_3GdCl_6 at different temperatures

温度/K	a方向晶格常数/Å	b方向晶格常数/Å	c方向晶格常数/Å
600	13.91	12.06	13.72
650	13.91	12.07	13.74
700	14.02	12.13	14.14
750	14.25	12.38	14.48
800	14.57	12.73	15.19

探究温度对LGC晶格影响,计算600 K-800 K区间内不同温度下的晶格常数。在不同的模拟温度下,低温区间(T<700 K)晶格常数随温度升高轻微线性增长;高温区间(T≥700 K)发生突变式增长,其中c方向的变化最为明显;800 K时晶格常数进一步增加,表明700K后结构进入持续重构阶段,原子排列的无序度显著提升。

2.2 离子输运动力学

为系统解析LGC结构中Li^+的迁移规律及温度依赖性，研究通过第一性原理分子动力学模拟计算600 K~800 K温度区间的均方位移，结合弹性能带法量化扩散能垒，并关联晶格结构演变，明确离子输运特性的温度拐点及内在机制。为精准建立LGC结构中Li^+扩散行为与温度的定量关系，通过第一性原理分子动力学（AIMD）模拟获取不同温度下的离子扩散系数，再结合Arrhennius方程构建扩散系数与温度的关联模型，实现对离子输运活化能的量化计算。

转变温度后，Li八面体小部分转变为Li四面体结构以及中心Li^+与4个共面Cl^-组成的二维结构（图2），结构的活化能大幅下降。

利用MSD曲线斜率可以反应离子迁移的活跃程度，其变化规律与晶格常数的温度响应高度同步，可分为低温受限输运与高温高效输运2个阶段。低温区间（$T<700$ K）a、b方向短程扩散，c方向主导输运。此温度段内，a方向MSD值从初始阶段缓慢增长至10~15 Å^2，b方向同步增长至8~12 Å^2，曲线整体呈平缓上升趋势，无明显斜率变化（图4）。结合晶格数据（表1），该阶段a轴、b轴晶格常数仅从初始的13.89 Å、12.05 Å 轻微增至13.91 Å、12.07 Å 。结构仍保持P3m−1空间群的有序排列，未发生显著重构。

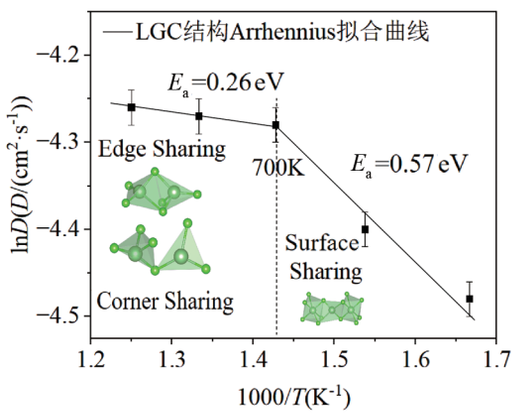


图2 Li_3GdCl_6结构Arrhennius拟合曲线及晶体转变图

Fig. 2 Arrhenius fitting curve and crystal phase transition dragram of Li_3GdCl_6 stacture

从通道特性分析，500 K时，各方向均无明显连接通道；600 K时，c方向存在明显连续的Li^+输运通道可以实现长程输运，a、b方向仅初步形成松散通道，Li^+仅能实现短程扩散；750 K温度下，结构a−b平面也形成连续的Li^+输运通道（图3）。

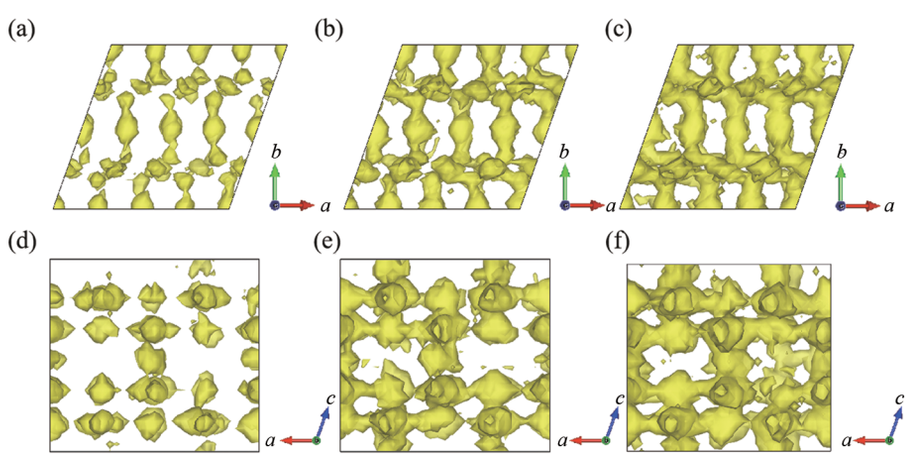


图3 不同温度下各方向离子通道

Fig. 3 Ion channel maps in different direction at different temperature

（a）500 K温度下c方向离子通道；（b）600 K；（c）700 K；（d）500 K温度下a\b方向离子通道图；（e）600 K；（f）700 K。

各温度下的通道变化表明在700 K时，LGC晶格虽出现较为明显变化，但离子输运尚未实现高效优化。a、b方向MSD曲线斜率虽较低温区间略有提升，但增长幅度有限，Li^+在a、b平面的迁移速率提升不显著。此外，AIMD模拟结果表明，700 K时a、b方向的Li^+输运通道连续性不足，无法实现稳定的长程迁移，整体输运效率处于向高温高效的过渡状态，未表现出优秀的输运性能（图4a，图4b）。

高温区间（$T>700$ K）a、b方向全域贯通，全向协同输运。温度超过700 K后，a、b方向MSD曲线斜率显

著增大，表明Li^+迁移速率大幅提升，原本局部连通的a、b平面通道转变为全域贯通的二维输运网络，Li^+在平面内的长程扩散得以实现。这一转变与晶格结构的突变直接相关：700 K温度下c轴晶格常数跃升，800 K时进一步增加；同时a轴、b轴分别增至14.02 Å、12.13 Å（700 K）及14.57 Å、12.73 Å，晶格松散化使[$LiCl_6$]八面体的连接方式发生重构，打破了a、b方向的迁移束缚。

在750 K时，骨架离子（Gd^{3+}、Cl^-）排列无序度显著提升，Li层的层间距离从700 K时的3.4 Å增加到3.6 Å，Li^+活动范围被充分释放，a、b方向与c方向的MSD曲线斜率趋于一致，呈现全方向协同输运的特征（图4），为高离子电导率提供了结构基础[23]。

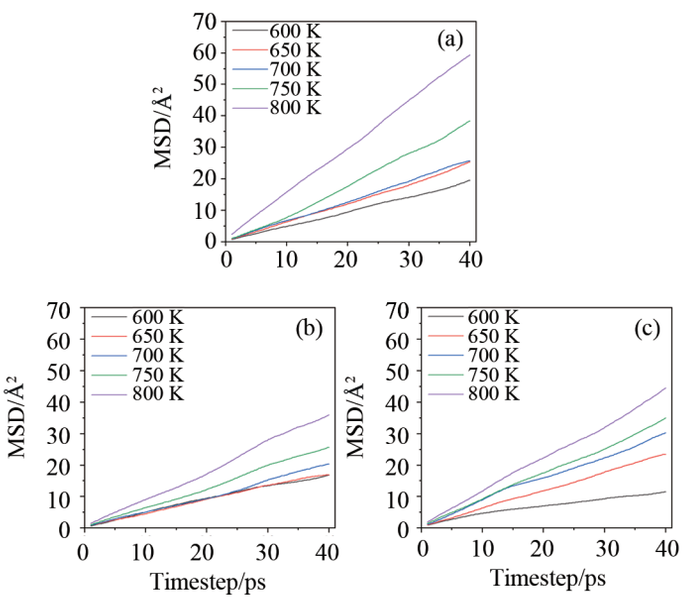


图4 Li_3GdCl_6各方向离子扩散的MSD图

Fig. 4 MSD plots of Ion diffusion in different directions for Li_3GdCl_6

（a）Li^+沿着a方向扩散的MSD；（b）b方向；（c）c方向。

2.3 转变机制阐释

扩散能垒是衡量离子迁移难易的核心指标，不同温度下LGC各方向扩散能垒呈现显著差异，且与晶格重构及通道特性紧密关联。

低温节点上（650 K）扩散能垒显示各向异性，c方向低垒为主导。这一分布源于低温下有序的晶格结构：a、b平面内八面体通过空位形成的四面体连接通道存在Cl^-—Li^+键束缚，导致Li^+迁移需克服高能量壁垒；c方向因[$LiCl_6$]八面体共面连接形成的通道无明显空间阻碍，能垒维持在低水平，成为Li^+长程输运的唯一高效路径，与MSD曲线反映的低温输运特征完全一致。

在700 K时c轴膨胀引发的部分键合断裂，Li八面体配位情况开始发生初步变化，对离子输运性能更有利的角连接与面连接出现，但受限于晶格重构的不彻底性，a-b平面通道仍存在局部高阻区域。虽较低温区间有所下降（图5b），a、b方向能垒下降幅度有限仍处于较高水平，无法满足高效输运需求。NEB计算结果表明，a方向0.702 eV与b方向0.433 eV的能垒需Li^+克服较大晶格束缚，难以实现大规模长程迁移，进一步证实700 K时LGC的输运性能未达优化水平，仅处于过渡阶段。

在750 K时扩散能垒实现全方向显著下降且分布更均衡（图5c）。a、b方向能垒下降幅度均在30%左右，c方向仍维持在0.124 eV的超低水平，各方向能垒差距大幅缩小，这一优化源于晶格的深度松散化：骨架离子排列无序度提升使a-b平面二维输运网络的连通性与稳定性显著增强，边共享与角共享的连接方式趋于稳定，局部高阻区域彻底消失（图2）；同时c方向通道因层间距离增加，Li^+迁移阻力进一步降低[22]。

通过MSD与NEB分析结果，LGC离子输运特性的温度转变本质是“晶格重构-通道优化-能垒调控”的协同过程。700 K与750 K的性能差异源于晶格重构程度与通道完整性的不同。700 K温度下Ar-

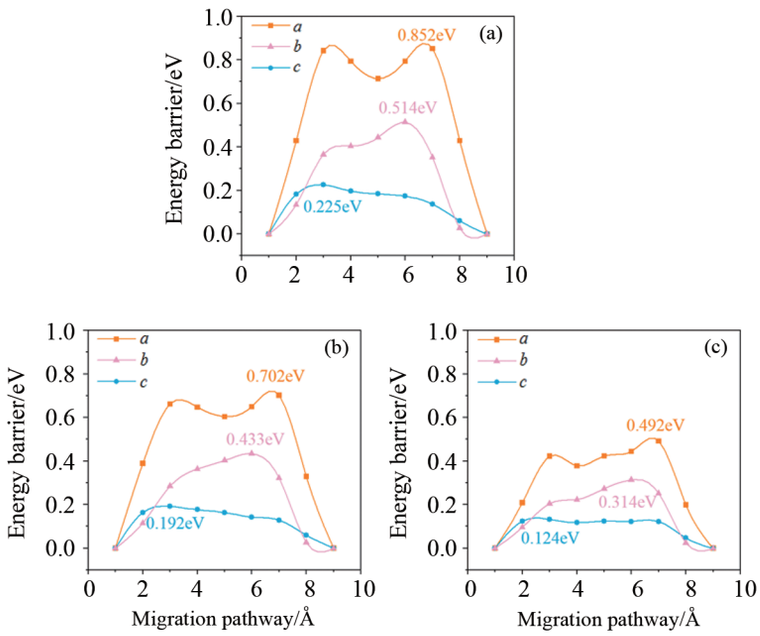


图5　不同温度下 Li_3GdCl_6 扩散能垒图(a)650 K，(b)700 K，(c)750 K。

Fis. 5　Diffusion energy barries of Li_3GdCl_6 at different tempertures

rhenius 曲线的拐点，只是离子输运机制转变的开端，受结构限制未能完全发挥其优化输运性能的潜力。750 K 之后晶格进入深度重构阶段，彻底打破 a-b 方向的空间束缚，形成无局部阻碍的二维输运网络，同时 c 方向通道保持低阻特性；Li^+ 活动范围被充分释放，各方向能垒均降至低水平区间，扩散系数及离子电导率也有显著提升（图 6）。

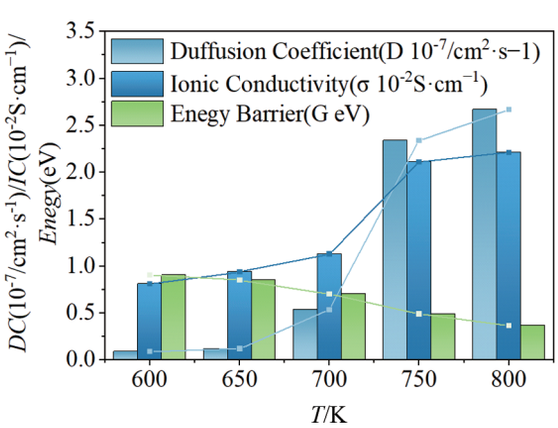


图6　Li_3GdCl_6 结构不同温度下扩散系数、离子电导率以及 b 方向扩散能垒

Fis. 6　Diffusion cofficients Ionic conductivities and diffusion energy barries a long the b-axis of Li_3GdCl_6 at different temperatures

3　结论

本研究围绕稀土基卤化物固体电解质 LGC 的温度响应特性展开，通过第一性原理计算、分子动力学模拟及弹性能带法，系统探究 600 K~800 K 温度区间内材料晶格结构演变、Li^+ 扩散行为及活化能变化的内在关联，明确结构与性能协同转变的关键温度节点及作用机制，主要结论如下：

1）Li_3GdCl_6 本征结构初始晶格常数为 a=13.89 Å、b=12.05 Å、c=13.72 Å，[$LiCl_6$] 八面体中 8j 与 4i 位点 Cl^-—Li^+ 键长差异导致配位环境不对称，为温度诱导的晶格重构提供敏感位点。

2）晶格常数随温度升高呈现阶段性变化：600-650 K 区间仅轻微热膨胀（增幅＜0.2%），700 K 后开始突变式扩张，800 K 时各方向晶格常数较初始结构增长 5%~10%，表明 700 K 是晶格稳定性的临界温度，研究在此方面存在两方面局限：(1)未考虑压力效应；(2)未探究 Gd^{3+} 部分取代对转变温度的调控规律。未来可结合高压原位 XRD 与元素掺杂，将转变温度区间拓宽至 650 K-750 K 。

3）研究结果显示，Li^+ 扩散行为与活化能随温度变化存在同步拐点：700 K 以下 Li^+ 仅能在 a-b 平面短程扩散（MSD＜15 Å^2），活化能 0.57 eV ；700 K 后 c 方向输运激活，750 K 时全方向 MSD 突破 25 Å^2 ，活

化能降至0.21 eV以下,离子输运机制从局部短程扩散转为全域长程输运。

作为晶格常数、Li^+扩散活性及活化能的协同变化拐点,700 K是Li_3GdCl_6结构的转变温度,针对引言科学问题,结论明确:700 K以上通过晶格突变实现全向离子通道贯通,该温度下结构稳定性与离子输运机制发生质变,为卤化物电解质的高温应用场景匹配提供理论依据。推动Li_3GdCl_6在宽温域固态电池中的应用。

参考文献

[1] ZHOU L, ZUO T, KWOK C Y, et al. High areal capacity, long cycle life 4 V ceramic all-solid-state Li-ion batteries enabled by chloride solid electrolytes[J]. Nature Energy, 2022, 7(1): 83.

[2] CAO D, SUN X, LI Q, et al. Lithium dendrite in all-solid-state batteries: growth mechanisms, suppression strategies, and characterizations[J]. Matter, 2020, 3(1): 57.

[3] SCHLEM R, BURMEISTER C F, MICHALOWSKI P, et al. Energy storage materials for solid-state batteries: design by mechanochemistry[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(30).

[4] KALNAUS S, DUDNEY N J, WESTOVER A S, et al. Solid-state batteries: The critical role of mechanics[J]. Science, 2023, 381(6664): 1300.

[5] 李琦, 李成美, 刘验娇, 等. La-NiCo LDH复合材料的制备及电化学性能[J]. 包头:内蒙古科技大学学报, 2024, 43(3): 246.

[6] CHEN R, QU W, GUO X, et al. The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons[J]. Materials Horizons, 2016, 3(6): 487.

[7] KIM T, SONG W, SON D Y, et al. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(7): 2942.

[8] ZHAO H, XIA J, YIN D, et al. Rare earth incorporated electrode materials for advanced energy storage[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 390: 32.

[9] SHANNON R D. REVISED effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallographica Section A, 1976, 32(5): 751.

[10] MATVEEVA T A. 4f States in spectra of rare-earth metals[J]. Physica status Solid B, 1984: 240.

[11] LIU Z, CHIEN P H, Wang S, et al. Tuning collective anion motion enables superionic conductivity in solid-state halide electrolytes[J]. Nature Chemistry, 2024, 16(10): 1584.

[12] WEI Y, ZHENG J X, CUI S H, et al. Kinetics tuning of Li-ion diffusion in layered Li(NixMnyCoz)[J]. Journal of the American chemioal Society, 2015, 137(26): 8364.

[13] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review, 1965, 140(4A): 1133.

[14] BOSON I E, BEALL, BERCXM, et al. How to verity the precision of density-functional-theory implementations via reproducible and universal work flows [J]. Nature Reviews Physics, 2023, 6(1): 45.

[15] SHI X, ZENG Z, ZHANG Q, et al. Rare-earth ions regulating lattice-softened bromide solid electrolytes for highly stable fast-charging solid-state batteries[J]. Nano Letters, 2025, 25(19): 7725.

[16] 严六明, 朱素华, 分子动力学模拟的理论与实践[M]. 北京:科学出版社, 2013.

[17] 王云红, 固体塑性实验室时间尺度的分子动力学模拟概述[J]. 计算力学学报, 2021, 38(3): 280.

[18] Molecular Dynamics Simulation of Polymer-Matrix Composites Using BIOVIA Materials Studio, LAMMPS, and GROMACS[M]. Lammps and Gromacs. Elsevier, 2019: 141.

[19] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[A]. Office of Scientific and Technical Information, 1993.

[20] JóNSSON H, MILLS G, JACOBSEN K W. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions [M]//BERNE B J, CICOTTI G, COKER D F. Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations. Singapore: World Scientific, 1998: 385.

[21] WANG Q, ZHOU Y, WANG X, et al. Designing lithium halide solid electrolytes[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 1.

(责任编辑:师宝萍)

固体氧化物燃料电池铁素体不锈钢连接体的研究进展*

刘欢，富晓阳+，彭继华
（内蒙古科技大学 稀土产业学院，内蒙古 包头 014010）

摘 要：固体氧化物燃料电池由连接体、阴极、电解质、阳极及密封材料组成，连接体在电池组中不仅起到连接相邻电极的作用，还负责隔离气体燃料和氧化剂，对材料的电导率和抗氧化性能要求较高。铁素体不锈钢凭借良好的电导率、可加工性能、化学稳定性、抗氧化性能和材料成本低等优点，被认为是最适合作为连接体的材料，但性能仍需进一步优化。综述旨在系统叙述固体氧化物燃料电池铁素体不锈钢连接体的改性技术研究进展，重点介绍了铁素体不锈钢合金化改性和镀膜技术改性的研究现状并对连接体材料的重点分析方向进行了展望，为后续商业化应用提供参考。

关键词：固体氧化物燃料电池；连接体；铁素体不锈钢；合金化改性；镀膜技术改性
中图分类号：TG174 **文献标识码**：A
文章编号：2095-2295(2026)03-0173-07 **DOI**：10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.011

Research Progress on Ferritic Stainless Steel Connectors for Solid Oxide Fuel Cells

LIU Huan, FU Xiaoyang, PENG Jihua
(School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Solid oxide fuel cells are composed of interconnects,cathodes,electrolytes,anodes and sealing materials.The interconnects in the fuel cell stack not only play the role of connecting adjacent electrodes but also are responsible for isolating gaseous fuels and oxidants.They have high requirements for the electrical conductivity and oxidation resistance of the materials.Ferritic stainless steel is considered the most suitable material for interconnects due to its excellent electrical conductivity,workability,chemical stability,oxidation resistance and low material cost,However,its performance still needs further optimization.The review aims to systematically review the research progress in modification technologies for ferritic stainless steel interconnects used in solid oxide fuel cells,it focuses on the research status of alloying modification and coating technology modification of ferritic stainless steel and provides an outlook on the key analysis directions of interconnect materials,to provide a reference for subsequent commercial applications.

Key words: solid oxide fuel cell; interconnect; ferritic stainless steel; alloying modification; coating technology modification

在加快绿色低碳能源发展的背景下，国家提出“减碳去碳”不是要“减能源、去能源”，而是需要优先发展可再生能源，实现经济发展、生产力进步与绿色低碳之间的同步发展[1-2]，氢能凭借其零污染且高效卓越的特性，被视为理想能源之一[3]。

固体氧化物燃料电池（Solid Oxide Fuel Cells，

* **基金项目**：内蒙古自治区直属高校基本科研业务费(2024XKJX010)。
作者简介：刘欢，女，硕士研究生。
通讯作者：富晓阳，男，副教授，E-mail：fxy9195@163.com
收稿日期：2026-01-04

SOFC)是第三代全固态燃料电池[4],因绿色、高效、长寿命及成本低等优点,广泛应用于分布式热电联供应用场景、固定式发电系统、充电系统和动力系统中。2023年,在"210 kW高温燃料电池发电系统研发与应用示范项目"中,交流净发电效率61.8%,热电联供效率91.2%[5]。2024年,"潍柴100 kW SOFC分布式发电示范项目"的净发电效率超过60%,热电联供效率超过90%,碳排放降低30%。2025年8月,佛燃能源公司与电堆企业合作开发的50 kW SOFC系统样机已完成组装,供电可靠性达99.9%,运维成本较传统方案降低40%。

SOFC单体电压仅在1 V左右,无法满足实际生产及应用的需求,为提高产能需要用连接体将多个单体进行连接。连接体在电池组中不仅起到连接相邻电极的作用,还负责隔离气体燃料和氧化剂[5]。连接体作为SOFC的核心部件,其市场规模随SOFC产业扩张同步增长。2023年全球SOFC连接体市场规模约为6.2亿美元,预计2030年将达到40.54亿美元,复合年增长率可达36.8%。

潮州三环(集团)股份有限公司于2021年公开了一种SOFC连接体,该连接体包含阴极板、阳极板以及设置于两者之间的密封中间层,其中密封中间层内置高温热管,所述高温热管由毛细芯和工作介质组成。通过内嵌热管设计,能够有效降低SOFC电堆内部的温度梯度,优化电堆热管理效率,增强电堆对快速升温的耐受能力,拓展了SOFC的应用范围[6]。

综述以导电性能(ASR值)和抗氧化性能(Cr挥发量、氧化增重量等)作为评价指标,系统地总结了铁素体不锈钢(Ferritic Stainless Steel, FSS)连接体的改性方法。可为SOFC连接体的商业化生产提供技术参考,降低生产成本约10.97%。

1 SOFC连接体材料

早期SOFC连接体以陶瓷材料为主,但其存在烧结性能差、成本高等缺点[7],随着电池工作结构和电解质材料的开发,逐渐被金属材料替代[4]。但金属材料也存在表面生成的氧化膜导电性不足、Cr元素挥发导致阴极"中毒"等缺点,需进行合金化改性或镀膜技术改性。

1.1 陶瓷材料

SOFC是由Nernst在1899年发现固态氧化物电解质后开始发展的[8]。高温SOFC的工作温度为800 ℃至1 000 ℃,连接体的研究对象是铬酸镧($LaCrO_3$)陶瓷材料,它具有良好的热膨胀系数、良好的导电性能,热稳定性高等优点,但也存在烧结性能差、机械加工性能差、导热性能差、成本高和制备方法复杂等缺点,制约了其商业化应用[7]。

为了解决陶瓷材料的诸多弊端,许多专家学者对$LaCrO_3$材料进行了改性研究。改性研究主要集中于掺杂和控制烧结气氛等方式[9]。KUMAR等[10]把Sr^{2+}掺杂于$LaCrO_3$中,结果表明,Sr^{2+}掺杂导致电荷不平衡,通过诱导Cr^{3+}向Cr^{4+}及Cr^{6+}转变并产生氧空位,显著增加空穴载流子浓度,从而大幅提升导电性能。HAO等[11]分别在N_2气氛和空气气氛中烧结$xAl_2O_3(1-x)LaCrO_3$材料,结果如(图1)所示,与空气气氛相比,N_2气氛中较低的氧分压导致氧空位形成并释放电子,抵消了部分Cr空位的影响,使烧结材料的电阻率升高。

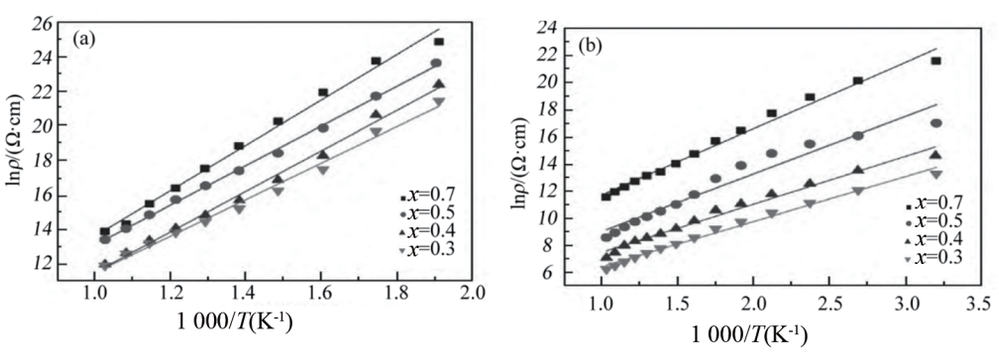


图1 (a)N_2气氛下1 400 ℃微波烧结后lnρ与绝对温度1/T的关系图(b)空气气氛下1 400 ℃微波烧结后lnρ与绝对温度1/T的关系图。

Fig. 1 (a) The relationship between lnρ and absolute temperature 1/T after microwave sintering at 1 400 ℃ in N_2 atmosphere; (b) The relationship between lnρ and absolute temperature 1/T after microwave sintering at 1 400 ℃ in air atmosphere[11].

由于铬酸镧陶瓷特殊的半导体结构，掺杂适量的Ca^{2+}和Sr^{2+}等金属阳离子和控制烧结气氛均可改善陶瓷材料的导热性能、力学性能及加工性能等，但局部性能的改善不足以弥补缺陷且难以实现整体性能的提升，故需要不断寻找性能更加优良的材料替代陶瓷材料作为连接体使用。

1.2 金属材料

随着SOFC的工作结构转变和高催化活性电解质材料的开发，SOFC的工作温度降为600 ℃至800 ℃，金属材料因良好的导电性、可加工性以及低成本，成为连接体材料的研究热点。连接体对材料的抗高温氧化性能有较高要求，抗高温氧化合金：Cr基合金、Ni基合金和FSS被广泛研究[12]。

Cr基合金由粉末冶金法制备和Ni基合金热膨胀系数与其他组件不匹配限制了它们作为SOFC连接体的使用，FSS以良好的电导率、可加工性能、化学稳定性、材料成本低和生成均匀、连续的氧化膜等优点被认为是最具潜力的连接体材料[13]。但FSS也存在表面生成的氧化膜导电性不足、Cr元素挥发导致阴极“中毒”等缺点，影响电池的寿命与稳定性。因此，近年来对FSS材料的研究集中在通过合金化、镀膜技术改性等手段优化其性能，以满足SOFC商业化应用的需求。

2 金属材料改性

2.1 合金化改性

合金化改性是指通过添加或减少某些元素来改善金属材料的性能[13]。

WANG等[14]在钢中加入稀土元素Ce，结果表明，Ce的加入可以细化晶粒，减缓涂层与基体间Cr_2O_3的生长，如图2(图2)所示，图中从下至上分别为600、700、800和900 ℃温度曲线，0.24%的Ce加入可提升钢的抗氧化性能和抗剥落性能，其中，温度为800 ℃和900 ℃时表现更好。

曹小强等[15]在FSS中加入稀土元素La，结果表明，在不同温度下，氧化增重曲线均符合抛物线定律，随着温度的升高，氧化速率加快，形成外层为$MnCr_2O_4$尖晶石、内层为Cr_2O_3的双层复合氧化膜。随着实验温度的升高和反应的进行，氧化层生长方式由向外生长逐渐转变为向内生长，稀土的添加改变了氧化膜的生长方式。

张英波等[16]在FSS中加入不同含量的Al元素，结果表明，随着Al含量提升，晶粒得到细化，实验钢在各高温氧化时间段内的氧化增重与氧化速率均呈现逐步降低趋势，表现出显著提升的高温抗氧化性能。这主要归因于Al含量增加后，在高温氧化初期会快速形成连续、致密的保护性Al_2O_3氧化层，有效抑制基体中金属离子与氧离子的内外扩散行为。随着Al含量的进一步升高，各实验温度下的冲击吸收功逐渐下降、韧脆转变温度升高、冲击断口内解理面占比显著增大，该现象可能与Al元素促进铁素体晶粒发生明显粗化有关。

研究表明[17-18]，在FSS中适量掺杂Cr、Al和稀土等元素，有助于细化晶粒，在高温环境中快速形成连续、致密的Cr_2O_3或Al_2O_3氧化膜，提高粘结性能和抗氧化性能。

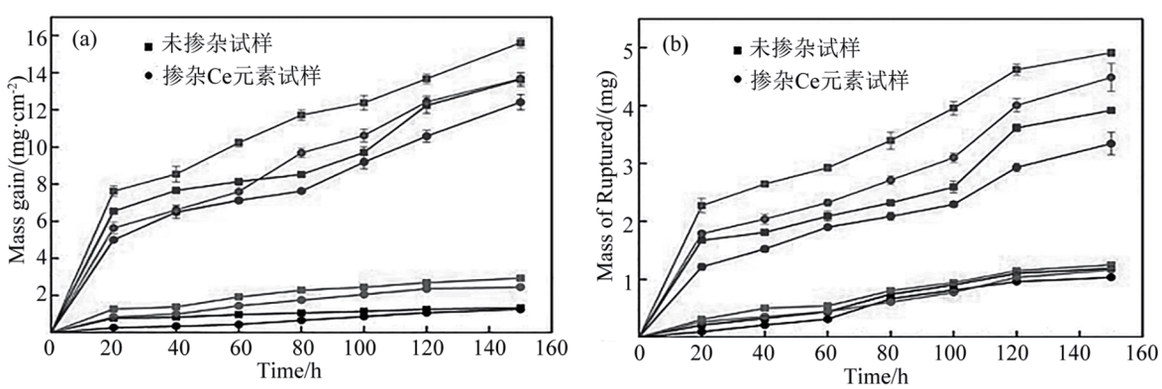


图2 (a)不同温度下钢的氧化物增加质量曲线；(b)不同温度下钢的氧化物脱落质量曲线。

Fig. 2 (a)Oxide mass gain curves of steel at different temperatures;(b)Oxide spallation mass loss curves of steel at different temperatures[14].

2.2 镀膜技术改性

镀膜技术改性是将具有特殊功能的材料涂覆在连接体材料表面，属于金属表面改性。目前，镀膜的方法有：物理气相沉积法、化学气相沉积法、浆料涂覆法、磁控溅射法、溶胶凝胶法、电泳沉积法、旋涂法、电化学镀膜和脉冲电镀法等[13]。当前，针对各类涂层的研究大多集中于单一涂层对性能的提升效果，而不同制备方法之间的系统比较尚显不足。

2.2.1 活性元素及其氧化物涂层

活性元素及其氧化物涂层构成了FSS第一代防护涂层体系，该涂层能够有效增强氧化膜与基体之间的粘附性，显著降低氧化膜厚度，减少ASR值，并提升材料的抗氧化性能[19]，但涂层通常低于1 μm且存在多处孔隙，无法有效阻止Cr元素挥发，这些因素制约了其在SOFC连接体材料改性领域的应用。

TOMAS等[20]在FSS表面制备了活性元素氧化物（CeO_2、YSZ）及 Al_2O_3、Cr_2O_3涂层，结果表明，CeO_2涂层可通过改变Cr_2O_3氧化层生长机制，使氧化由Cr阳离子向外扩散转为氧阴离子向内扩散，有效减轻氢渗透引发的异常氧化，同时降低氧化层生长速率，形成的Cr_2O_3保护膜厚度较无涂层试样减少约50%，显著提升FSS的抗氧化稳定性与服役耐久性。

FONTANA等[21]通过金属有机化学气相沉积技术在FSS表面制备了La_2O_3和Y_2O_3涂层，结果如图3所示，氧化7 700 h后，未涂层试样ASR值为205 mΩ·cm²，La_2O_3涂层试样ASR值为86 mΩ·cm²，Y_2O_3涂层试样ASR值为73 mΩ·cm²；氧化15 400 h后，未涂层试样ASR值为366 mΩ·cm²，La_2O_3涂层试样ASR值为137 mΩ·cm²，Y_2O_3涂层试样ASR值为94 mΩ·cm²；氧化23 100h后，未涂层试样ASR值为410 mΩ·cm²，La_2O_3涂层试样ASR值为180 mΩ·cm²，Y_2O_3涂层试样ASR值为160 mΩ·cm²。这说明较未涂层试样相比，La_2O_3涂层和Y_2O_3涂层均能够有效降低ASR值，提高电导率性能。

2.2.2 钙钛矿涂层

钙钛矿涂层具备与FSS基体相匹配的热膨胀系数，能够向表面氧化膜提供活性元素，进而增强氧化膜与基体之间的粘附性，改善抗氧化性能[22-23]。但涂层致密度不足、欧姆损耗偏高且无法有效抑制Cr元素的挥发，这些因素共同制约了其在SOFC连接体材料改性领域的应用。

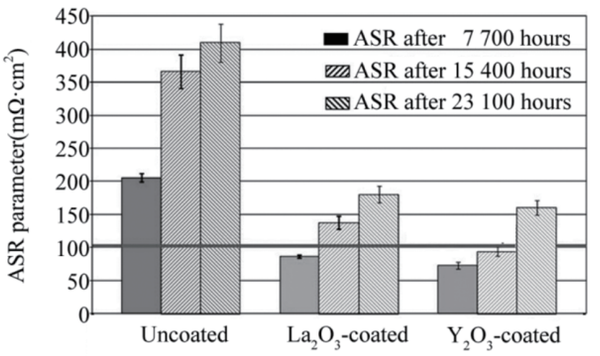


图3 未涂层，La_2O_3涂层和Y_2O_3涂层的Crofer 22 APU铁素体不锈钢，在800 ℃空气氛围下分别暴露7 700 h、15 400 h和23 100 h后ASR值[21]

Fig. 3 ASR value of un-coated, La_2O_3-coated and Y_2O_3-coated Crofer 22 APU after 7 700, 15 400 and 23 100 h in air at 800 ℃[21]

JOHNSON等[24]通过磁控溅射技术在FSS表面制备$LaCrO_3$涂层，结果表明，纯$LaCrO_3$涂层是多孔结构，致密度差且电导率低，易造成欧姆损耗。后续研究在$LaCrO_3$涂层中掺杂Ca和Sr等元素，结果表明，Ca和Sr元素会替换La元素位点，可提高电导率，但欧姆损耗不可避免。

HWANG等[25]通过热喷涂技术在FSS表面制备钙钛矿涂层，结果表明，涂层可降低阴极极化电阻，减轻Cr挥发导致的阴极中毒，但无法完全抑制Cr挥发，长期运行下阴极性能仍会退化。

2.2.3 尖晶石涂层

尖晶石涂层具备制备成本低、能有效阻止Cr元素挥发、良好的导电性能及抗氧化性能等优点[26]。但也存在涂层与基体之间的黏结性不足等问题。

1）Mn-Co尖晶石涂层

Mn-Co尖晶石涂层是许多专家学者研究最广泛的复合涂层。研究人员证实在FSS表面涂覆Mn-Co尖晶石涂层，能起到降低ASR值、提高电导率和阻止Cr元素挥发等作用。

韩帅文等[27]通过丝网印刷技术在FSS表面制备了Mn-Co尖晶石涂层，结果如图4所示，$Mn_{1.25}Co_{1.75}O_4$涂层较未涂层试样相比，可有效降低90%左右的ASR值。

JIA等[28]通过物理气相沉积技术在FSS表面制备了Mn-Co尖晶石涂层，结果表明，在800 ℃氧化1 250 h的实验条件下，会形成Mn-Co-Fe复合尖晶石涂层，无涂层试样ASR值为27.2 mΩ·cm²，涂层试

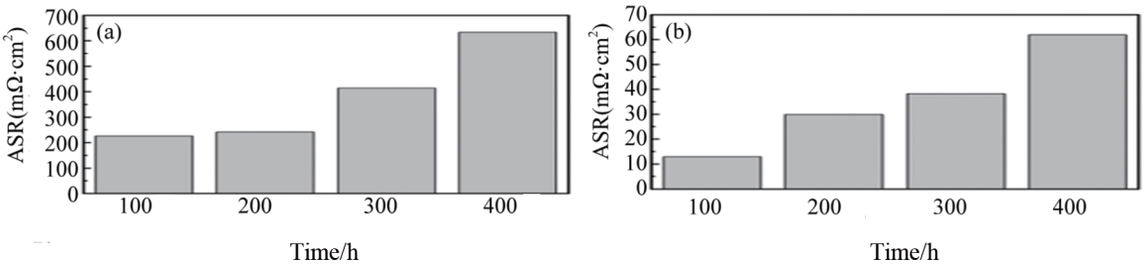


图4 (a)SUS430在800 ℃氧化100~400 h的ASR值；(b)$Mn_{1.25}Co_{1.75}O_4$在800 ℃氧化100~400 h的ASR值[27]。

Fig. 4 (a) ASR values of SUS430 after oxidation at 800 ℃for 100~400 h;(b) ASR values of $Mn_{1.25}Co_{1.75}O_4$ after oxidation at 800 °C for 100~400 h[27].

样ASR值为28.6 mΩ·cm²，ASR值相近，但氧化速率显著降低，表明涂层抗氧化性能优异。

2)Mn-Co尖晶石涂层掺杂稀土元素改性

专家学者发现对Mn-Co尖晶石涂层进行掺杂改性可进一步提高电导率和抗氧化性能。

MOSAVI等[29]通过电镀技术在FSS表面制备了Mn-Co-CeO_2复合涂层，结果表明，在800 ℃氧化200 h的实验条件下，未涂层试样ASR值为38.7 mΩ·cm²，Mn-Co-CeO_2涂层试样ASR值为12.4 mΩ·cm²，涂层能够有效降低ASR值，提高抗剥落性能和抗氧化性能。

TSENG等[30]通过磁控溅射技术在FSS表面制备了La-Mn-Co_2O_4和Ce-Mn-Co_2O_4复合涂层，结果如图5(Fig.5)所示，La-Mn-Co_2O_4和Ce-Mn-Co_2O_4涂层均可提高抗氧化性能，La-Mn-Co_2O_4涂层对性能的提升比Ce-Mn-Co_2O_4涂层更好。

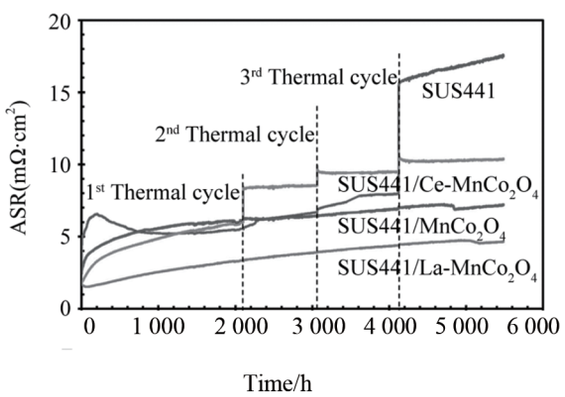


图5 在800 ℃空气环境下暴露5 600 h的Mn-CO复合涂层或SUS441样品的ASR值

Fig. 5 ASR measurements carried out on Mn-CO/SUS 441 system exposed at 800 ℃ for 5 600 h in air[30]

3)Mn-Co尖晶石涂层掺杂过渡金属元素改性

专家学者[31-32]通过研究发现在Mn-Co尖晶石涂层中掺杂过渡金属元素可有效提高尖晶石的电导率和抗氧化性能。

韩帅文等[27]通过丝网印刷技术在FSS表面制备了$Mn_{1.25}Co_{1.5}Cu_{0.25}O_4$尖晶石涂层，结果如图6所示，在相同的氧化温度下，随着氧化时间的增加，试样的ASR值增加，且温度越高，ASR值差距越小。

NAIK等[33]通过大气等离子喷涂技术在FSS表面制备了$Mn_{1.0}Co_{1.9}Fe_{0.1}O_4$复合涂层，结果表明，该涂层与基体结合紧密、无界面分层，电阻率随温度升高显著降低，高温导电性能优异。

4)Ni-Fe尖晶石涂层

Ni-Fe尖晶石涂层由于与电池组件热膨胀系数匹配性好被广泛研究。

GENG等[34]通过电沉积技术在FSS表面制备了Ni-Fe尖晶石涂层，在800 ℃氧化21d的实验条件下，结果表明，Ni-Fe尖晶石涂层试样的ASR值远小于未涂层试样，说明Ni-Fe尖晶石涂层能够有效抑制Cr的挥发并降低界面电阻，提升导电性能。

ZHAO等[35]通过磁控溅射技术在FSS表面制备了FeCoNiMnCu高熵合金涂层，在800℃氧化10周的实验条件下，氧化后原位转化为(Fe、Co、Ni、Mn、Cu)$_3O_4$高熵尖晶石涂层，结果表明，该涂层可显著抑制Cr向外扩散与Cr_2O_3层生长，长期氧化后ASR低至6.59 mΩ·cm²，表现出优异的导电与防护性能。

目前，将合金化改性与涂层改性相结合的耦合改性研究相对匮乏，针对同一基体同步采用2种改性手段、并系统探究其协同作用机制对材料性能提升规律的文献较为有限。仅有少量研究探索了在性能较优的Mn-Co尖晶石涂层中掺杂过渡金属元素或稀土元素的耦合改性效果，但关于其最佳掺杂比例、协同强化机理及长期服役稳定性等关键问题，尚未形成统一、明确的研究结论。

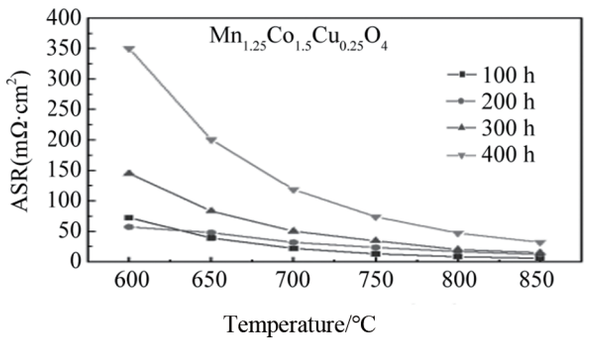


图6 $Mn_{1.25}Co_{1.5}Cu_{0.25}O_4$在800 ℃空气下氧化100~400 h从600 ℃~850 ℃测得的ASR值

Fig. 6 ASR of $Mn_{1.25}Co_{1.5}Cu_{0.25}O_4$ measured at 600 ℃-850 ℃ after oxidation in air at 800 °C for 100~400 h[27]

3 结论

SOFC连接体性能直接影响电堆的稳定性及寿命,FSS基本满足作为连接体材料的条件,但也存在不足之处。通过对FSS存在的弊端进行分析,总结了改性方法:

1)合金化改性中,通过在基体中掺杂Cr、Al和稀土等元素可以细化晶粒,促进生成完整致密的氧化膜,减少表面电子散射,降低面积比电阻,提高抗氧化性能;

2)镀膜技术改性中,活性元素氧化物涂层和钙钛矿涂层各具优势但局限性较大,尖晶石涂层因良好的加工性能、导电性能和抗氧化性能等优点被认为是最佳的改性方式,但目前膜层制备方式多样化,缺少统一、稳定、可重复的标准化制备工艺,不同制备方法得到的膜层形貌、致密度、结合力及服役性能差异显著,稳定性与可控性较差,难以形成统一评价体系,不利于工业化推广与规模化生产。

综合来看,因尖晶石存在致密结构,通过尖晶石涂层改性,可有效抑制Cr元素的挥发,解决阴极"中毒"问题,提升SOFC稳定性。研究表明,尖晶石涂层凭借其优越的导电性能和抗氧化性能,已成为当前FSS连接体最具前景的改性方案,经尖晶石涂层改性后的FSS可以满足作为SOFC连接体的核心性能要求,为商业化应用奠定基础。在成本分析方面,综述暂未涉及改性技术的成本效益分析,后续研究会进行不同改性方法的成本效益对比,结合生产成本与性能优化,为商业化应用提供更全面的参考。在实验研究方面,后续还需对尖晶石涂层在阳极侧气体和双气氛中的氧化性能及尖晶石涂层的种类及制备方式进行系统深入的分析。

参考文献:

[1] 吕建中.以科技创新和产业创新深度融合促进新能源高质量发展[J].科技中国,2024,2(8):6.

[2] 陈钦强.产业向"新"发展提"质"[N].中国石油报,2024-04-18(005).

[3] 王宇航,唐晓初,赵凤光,等.球磨及复合镍对$Mg_{23.5}Y_{0.5}Ni_{10}Cu_2$储氢合金结构与性能的影响[J].内蒙古科技大学学报,2024,43(2):113.

[4] 董子烨,吴毅恒,卢翀,等.固体氧化物燃料电池金属连接体研究进展[J].中国腐蚀与防护学报,2025,45(1):46.

[5] 郭土,孙兆松,张伟.固体氧化物燃料电池产业发展现状及前景分析[J].现代化工,2023,43(8):26.

[6] 潮州三环(集团)股份有限公司.一种固体氧化物燃料电池连接体及电堆:CN201910011182.5[P].2021-10-22.

[7] 曹小强.SOFC连接体用铁素体不锈钢高温氧化行为研究[D].太原:太原理工大学,2023.

[8] 刘聚.固体氧化物燃料电池金属连接体材料高温氧化性能研究[D].北京:华北电力大学,2023.

[9] 王会涛,关丽丽,冯宏宇,等.铬酸镧基陶瓷的制备与电性能研究现状[J].硅酸盐通报,2023,42(1):258.

[10] KUMAR R, SINGH K D, KUMAR R, et al. Effect of Sr substitution on structural properties of $LaCrO_3$ perovskites [J]. Journal Materials Science: Materials in Electroncs, 2022,33(15):12039.

[11] HAO X H, YIN Z B, HONG D B, et al. Microstructure and electrical properties of $xAl_2O_3(1-x)LaCrO_3$ compo-site NTC ceramics prepared bymicrowave sintering [J]. Journal Materials Science: Materials in Electroncs, 2021, 32(14): 19412.

[12] 韩帅文,朱可晟,刘长洋,等.固体氧化物电池金属连接体锰钴涂层材料研究进展[J].材料导报,2025,39(8):12.

[13] 张辉,王安祺,武俊伟.固体氧化物燃料电池金属连接体保护膜层研究进展[J].中国腐蚀与防护学报,2012,32(5):357.

[14] WANG S, ZHENG Z B, ZHENG K H, et al. High temperatur-e oxidation behavior of heat resistant steel with rareearth element Ce[J]. Materials Research Express, 2020,7(1):016571.

[15] 曹小强,贾建文,岳习文,等.S44535铁素体不锈钢高温氧化行为[J].特殊钢,2024,45(2):66.

[16] 张英波.Al和Si元素对铁素体耐热不锈钢微观组织演

变及高温氧化行为的影响研究[D].西安：西安建筑科技大学，2022.

[17] 王爽，王资兴，程晓农，等.稀土La对钴基高温合金GH5188在1100 ℃下空气中氧化行为的影响[J].中国腐蚀与防护学报，2024，44(1)：221.

[18] JIAO H J，LI X，LIU Z Y.Effect of rare earth Ce on high temperature oxidation behavior of 310S aus-tenitic heat resistant stainless steel[J].金属热处理，2022，47(1)：120.

[19] GENG S J，ZHAO Q Q，LI Y H，et al.Sputtered MnCu metallic coating on ferritic stainless steel for solid oxidefuel cell interconnects application[J].International Journal Hydrogen Energy，2017，42(15)：10298.

[20] TOMAS M，SVENSSON J E，FROITZHEIM J.Hydrogen-barrier coatings against dual-atmosphere corrosion forIT-SOFC interconnect applications[J].International Journal Hydrogen Energy，2024，58：852.

[21] FONTANA S，CHEVALIER S，CABOCHE G.Metallic interconnects for solid oxide fuel cell：performance of r-eactive element oxide coating during 10，20 and 30 months exposure[J].Oxidation of Metals，2012，78(5-6)：307.

[22] ARDIGO-BESNARD M R，POPA I，CHEVALIER S.Effect of spinel and perovskite coatings on the long term oxi-dation of a ferritic stainless steel in H_2/H_2O atmosp-here[J].Corrosion Science.，2019，148：251.

[23] LIU T，TAO Y K，SONG H H，et al.Degradation mechanis-ms and protective coatings for ferritic stainless-steel interconnects of solid oxide fuel cells：A review[J].Materials Today Communications，2024，41：110802.

[24] JOHNSON C，ORLOVSKAYA N，CORATOLO A，et al.The effect of coating crystallization and substrate impurities on magnetron sputtered doped $LaCrO_3$ coatings for metallic solid oxide fuel cell interconnects[J].International Journal Hydrogen Energy，2009，34(5)：2408.

[25] HWANG H，CHOI G M.The effects of LSM coat-ing on 444 stainless steel as SOFC interconnect[J].Journal of Electroceram，2009，22(1-3)：67.

[26] 刘雨婷，史冬阳，潘玥.不锈钢连接体用Ce掺杂Cu-Fe尖晶石涂层研究[J].江西冶金，2025，45(2)：140.

[27] 韩帅文.固体氧化物燃料电池连接体Mn-Co涂层的制备及高温性能研究[D].包头：内蒙古科技大学，2025.

[28] JIA C，WANG Y H，MOLIN S，et al.High temperature o-xidation behavior of SUS430 SOFC interconnects w-ith Mn-Co spinel coating in air[J].Journal of Alloys Compounds，2019，787：1327.

[29] MOSAVI A，EBRAHIMIFAR H.Investigation of oxidati-on and electrical behavior of AISI 430 steel coated with Mn-Co-CeO_2 composite[J].International Journal Hydrogen Energy，2020，45(4)：3145.

[30] TSENG H P，YUNG T Y，LIU C K，et al.Oxidation characteristics and electrical properties of La or Cedoped $MnCo_2O_4$ as protective layer on SUS441 for metallicinter connects in solid oxide fuel cells[J].International Journal Hydrogen Energy，2020，45(22)：12555.

[31] ABDOLI H，MOLIN S，FARNOUSH H.Effect of interco-nnect coating procedure on solid oxide fuel cell per-formance[J].Materials Letters，2020，259：126898.

[32] MAZUR L，MOLIN S，DABEK J，et al.Physico chemic-alproperties of $Mn_{1.45}Co_{1.45}Cu_{0.1}O_4$ spinel coating dep-osited on the Crofer 22 H ferritic steel and exposedto high-temperature oxidation under thermal cycling conditions[J].Journal of Thermal Analysis and Calorimetry，2022，147(10)：5649.

[33] NAIK M，RAJASEKARAN B.Characterization of plasma sprayed $Mn_{1.0}Co_{1.9}Fe_{0.1}O_4$ coating on crofer 22 APU inter-connect for solid oxide fuel cell application[J].Transactions of the Indian Institute of Metals，2023，76(5)：1263.

[34] GENG S J，LI Y D，MA Z H，et al.Evaluation of electrode-posited Fe-Ni alloy on ferritic stainless steel solid oxide fuel cell interconnect[J].Journal of Power Sources，2010，195(10)：3256.

[35] ZHAO Q，GENG S J，ZHANG Y.High-entropy FeCoNiMnCu alloy coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects[J].Journal of Alloys and Compounds，2022，908：164608.

（责任编辑：张利萍）

新型钴基高温合金成分优化设计

孟可可,赵学成,刘帅
(内蒙古科技大学 机械工程学院,内蒙古 包头 014010)

摘要:传统钴基高温合金的强化机制为固溶强化和碳化物强化,相较于镍基高温合金的有序γ′相共格强化效果较弱,致使其高温应用受到限制。通过热力学计算,对钴基合金的化学成分进行优化,设计出具有三重强化机制的新型钴基合金成分,以提高其高温性能。首先,在Co中加入适量的Ni、Al元素,并用Fe替代部分Ni的策略,设计基础合金,既稳定γ相并析出γ′强化相,又减少高价Ni用量。随后,引入高熔点金属W并与碳形成MC型碳化物(WC),通过控制W、C含量(2.5at%W+2at%C)抑制有害相析出,最终成功设计出一种新型钴基高温合金,实现了固溶强化、共格强化与沉淀(碳化物)强化的三重协同强化机制,为钴基合金在高温环境下的应用提供了新途径。

关键词:钴基合金;成分优化;热力学计算;强化机制
中图分类号:TG174.4 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2025)02-0180-06 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.02.012

Optimization design of new cobalt based high-temperature alloy composition

MENG Keke, ZHAO Xuecheng, LIU Shuai
(School of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: The strengthening mechanisms of conventional cobalt-based superalloys are solid solution strengthening and carbide strengthening, which are comparatively weaker in terms of coherent strengthening effects of the ordered γ′ phase than those in nickel-based superalloys, thereby limiting their high-temperature applications. Based on this, the research optimized the chemical composition of cobalt-based alloys through thermodynamic calculations, designing a novel cobalt-based alloy composition with a threefold strengthening mechanism to enhance its high-temperature performance. Firstly, an appropriate amount of Ni and Al was added to Co, and part of Ni was replaced with Fe to stabilize the γ phase and precipitate the γ′ strengthening phase, while reducing the high-cost Ni usage. Subsequently, high-melting-point metal W was introduced to form MC-type carbides (WC) with carbon, and by controlling the W and C content (2.5 at% W and 2 at% C), the precipitation of harmful phases was suppressed. Ultimately, a new type of cobalt-based superalloy was successfully designed, achieving the synergistic strengthening mechanism of solid solution strengthening, coherent strengthening, and precipitation (carbide) strengthening, which provides new avenues for the application of cobalt-based alloys in high-temperature environments.

Key words: cobalt based alloy; component optimization; thermodynamic calculation; strengthening mechanism

高温合金根据Fe、Ni、Co3种基体合金元素可划分为3类,分别为铁、镍和钴基高温合金[1]。其中,镍基高温合金是目前高温工作环境中最常用的合金,使用温度较高可达到1 000 ℃[2],相比之下,传统

* **基金项目:**国家自然科学基金(52365027);挤压模具寿命提升关键技术基础研究(202310)。
作者简介:孟可可,男,博士,副教授,E-mail:mengkk@imust.edu.cn
收稿日期:2025-05-30

钴基高温合金的使用性能远比镍基高温合金优异，但是传统钴基高温合金与镍基高温合金的强化机制存在差异，导致传统钴基高温合金工作温度较低，进而限制了钴基高温合金的应用范围[3]。

2006年，AKANE等人发现了不同于传统钴基高温合金微观组织结构的Co-Al-W系新型钴基高温合金，其微观结构和镍基高温合金中共格强化的结构类似，利用共格与沉淀的方式可以使合金组织得到较大强化[4]，相较于常规镍基高温合金，新型Co-Al-W基高温合金展现出显著优势[5]，其固相线与液相线温度高出约100～150 ℃，并具有更强的各向弹性异性。此外，研究还证实其机械性能表现优异[6]。然而，该合金存在γ/γ′两相区过窄，γ′相高温稳定性不足等固有缺陷[7]。因此，提升此类钴基高温合金相稳定性和力学性能已成为当前研究的关键挑战。进一步研究表明，钴基高温合金的析出强化能力与其γ′相体积分数呈正相关，适当增加γ′相体积分数可有效提升合金抗拉强度等力学性能[8]。同时，合金中晶格失配度的适当增加，可以增加γ′相与γ相界面处晶格畸变的程度，从而有效阻碍合金变形过程中位错的运动，提高高温合金的抗拉强度等力学性能[9]。

因此，新型钴基合金的成分优化应以提高合金组织稳定性和综合力学性能为目标[10]，研究通过Jmatpro软件开展热力学计算及成分优化，并以满足共格强化为基础，通过调整合金成分，设计出具有固溶+沉淀+共格三重强化的新型钴基合金成分。

1 钴基合金基础成分设计

金属Co在室温下为HCP结构的ε-Co(ε)，在高温下转变为FCC结构的γ-Co(γ)。在Co中加入适量的Ni元素，形成钴镍合金固溶体，可显著增加γ相的室温稳定性[11]。如图1所示，少量的Ni元素对钴基合金平衡相影响不大；当合金中的Ni含量超过25.80 *at*%时，随着Ni含量的增加，γ相的室温稳定性得到显著提高；当Ni含量增加至37.60 *at*%时，钴镍合金Co-Ni40可在室温下得到全部的γ相。

在此基础上，在Co-Ni40合金中加入Al元素，形成Co-xAl-40Ni合金，可促使具有L12面心立方有序结构的A3B型金属间化合物γ′相Ni3Al(Co)从γ基体中共格析出，随着析出温度的降低，γ′相中Co元素含量逐渐降低。γ′相是高温合金中的最主要的强化相，由于γ′相在γ基体上共格析出，γ′相附近会形成高弹性应力场[12]。当γ′相与γ基体之间的晶格失配率在一定范围内增大时，合金内部共格应变增加，由γ′相产生的弹性应力场也随之增大。从而增加了阻碍位错运动的能力，γ′相强化作用也变得越来越显著。如图2所示，随着Al元素含量的增加，Co-*x*Al-40Ni合金中的γ′相逐渐增多。但是，加入过量的Al元素(＞1.59 *at*%)反而降低了γ相的室温稳定性。此时，通过增加合金中Ni元素含量可以消除ε相，同时得到一定含量的γ′相，比如Co-5Al-50Ni合金。但是，这样做的缺点是进一步增加了成本。

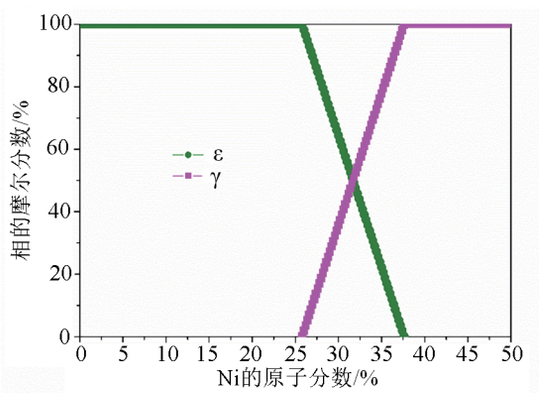


图1 Ni含量变化对室温Co-*x*Ni合金平衡相的影响曲线

Fig. 1 Variation of equilibrium phases in Co-*x*Ni alloy with Ni content at room temperature

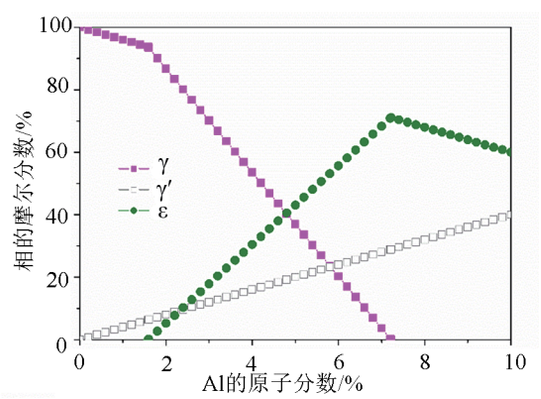


图2 Al含量变化对室温Co-*x*Al-40Ni合金平衡相的影响曲线

Fig. 2 Variation of equilibrium phases in Co-*x*Al-40Ni alloy with Al content at room temperature

为了解决这一问题，可以利用Fe元素替代部分Ni元素加入Co-50Ni-5Al合金中，得到Co-5Al-20Ni-*x*Fe合金。如图3所示，加入少量的Fe元素对γ相的室温稳定性影响不大；当Fe元素含量大于5.41 *at*%时，随着Fe含量的增加，合金中室温γ相的

含量急剧增加；当Fe元素含量大于8.55 *at*%时，可得到全部的室温γ相（80.10%）和一定量的γ′相（19.90%）。由此，得到具有固溶+共格强化的基础钴基合金Co-5Al-20Ni-10Fe，如图4所示。

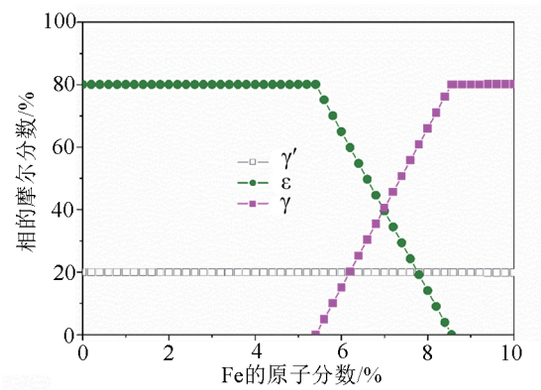


图3 Fe含量变化对室温Co-5Al-20Ni-*x*Fe合金平衡相的影响曲线

Fig. 3 Variation of equilibrium phases in Co-5Al-20Ni-*x*Fe alloy with Fe content at room temperature

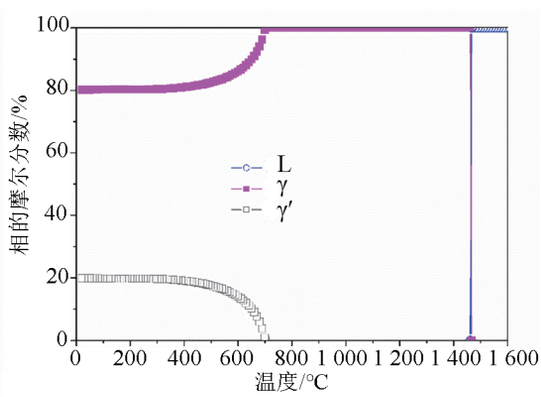


图4 Co-5Al-20Ni-10Fe合金平衡相图

Fig. 4 Equilibrium phase diagram of Co-5Al-20Ni-10Fe alloy

2 高熔点金属元素W对钴基合金平衡相析出行为的影响

为了进一步提高钴基合金的高温力学性能，可在基础钴基合金Co-5Al-20Ni-10Fe的基础上加入高熔点金属元素，与碳元素形成合金碳化物，最终获得具有固溶+共格+沉淀三重强化的新型钴基高温合金。在钴基合金中加入高熔点金属元素，比如Cr、Mo、Nb、Ta、W等，是提高合金高温力学性能的重要途经[13]。高熔点金属元素可与碳元素形成难溶碳化物，偏聚于晶界，可提高合金的晶界强度，弥散分布于基体还可提高基体强度。但是，值得注意的是，高熔点金属元素固溶于γ相，在提高基体强度的同时，还会影响γ相和γ′相的稳定性。同时，超出γ相固溶度的高熔点金属元素还会与Co或者其它合金元素形成诸如μ、η、σ、δ等有害的二次相。

下面在通过对比优选后，加入高熔点金属元素W对Co-5Al-20Ni-10Fe-xMe合金平衡相析出行为进行研究，为Co-Al-Ni-Fe-Me合金成分设计提供理论依据。Co-Al-Ni-Fe-Me合金系中各组元的成分如表1所示。经过热力学计算，得到了含有高熔点金属元素W的Co-5Al-20Ni-10Fe-2W合金平衡相图，结果如图5所示。由图3可见，加入高熔点金属元素后，Co-5Al-20Ni-10Fe合金的平衡析出相发生了明显的变化，合金从726.51 ℃开始由γ相中析出μ相，且提高了合金中γ′相的相对含量。如图6所示，Co-5Al-20Ni-10Fe-2W合金中二次析出相σ、μ、η化学成分变化。

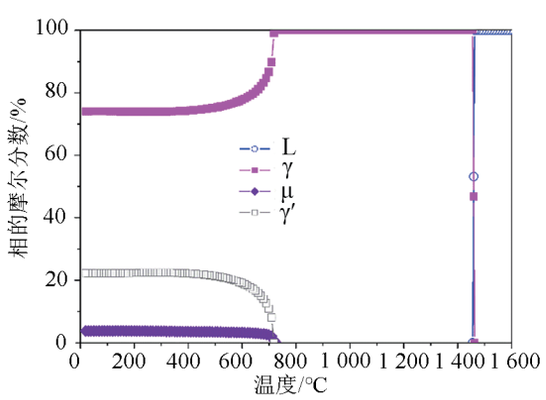


图5 Co-5Al-20Ni-10Fe-2W合金平衡相图

Fig. 5 Equilibrium phase diagram of Co-5Al-20Ni-10Fe-2W alloy

表2所示为合金系凝固温度范围及γ′相的溶解温度和γ/γ′晶格错配度。由表可见，在Co-5Al-20Ni-10Fe基础钴基合金中加入高熔点金属元素W，降低了合金的凝固和熔化温度，且扩大了合金凝固的温度范围和提高了γ′相的溶解温度。根据Scheil方程可知，合金的凝固温度范围越宽，固液两相共存区间就越大，越容易形成凝固裂纹[14]。同时，提高γ′相的溶解温度，有利于增强合金高温强度。据此，可做出如下判断，在Co-5Al-20Ni-10Fe基础钴基合金中加入W元素，有望进一步优化钴基合金。

γ/γ′晶格错配度是影响钴基合金共格强化效果

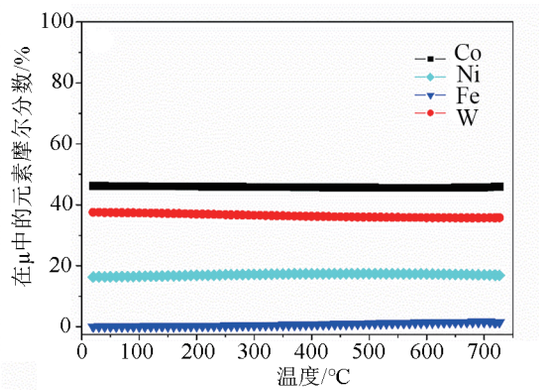


图6 Co-5Al-20Ni-10Fe-2W合金中μ相的化学成分变化

Fig. 6 Changes in chemical composition of the μ phase in Co-5Al-20Ni-10Fe-2W alloy

的重要参量[15]。在高温下，错配度大的γ′相不稳定，倾向通过聚集长大和改变为位错界面下结构而松弛弹性应力。因此，对于高温下使用的高温合金，错配度较小的γ′析出相更加稳定。如表2所示，加入W元素后的基础钴基合金对比加入Cr、Mo、Nb、Ta等元素有着较小的γ/γ′晶格错配度。

难熔金属元素多属于强碳化物形成元素，相对于Co元素，C元素具有极强的亲和力[16]。因此，可以在Co-5Al-20Ni-10Fe-2W合金中加入一定含量的C元素，促进难熔金属与C形成合金碳化物，以减少甚至消除有害二次相的析出，如图7所示。碳化物是钴基高温合金的重要强化相。常见的碳化物类型有M7C3、MC、M6C和M23C6，根据各种碳化物的生成激活能大小，其稳定程度的次序是M7C3＜M23C6＜M6C＜MC[17]。由此可见，在钴基合金中应尽可能得到更多的MC碳化物。

在400 ℃下，Co-5Al-20Ni-10Fe-2W-2C合金中γ/γ′晶格错配度为0.805%。选择高熔点金属元素W作为钴基合金Co-5Al-20Ni-10Fe的微合金化元素，加入C元素后，在1 041.88~723.12 ℃温度范围内，在γ相晶内或者沿晶界析出WC颗粒，且在723.12 ℃至室温，WC含量基本保持不变，可显著提高钴基合金的高温稳定性和耐磨性[18]。

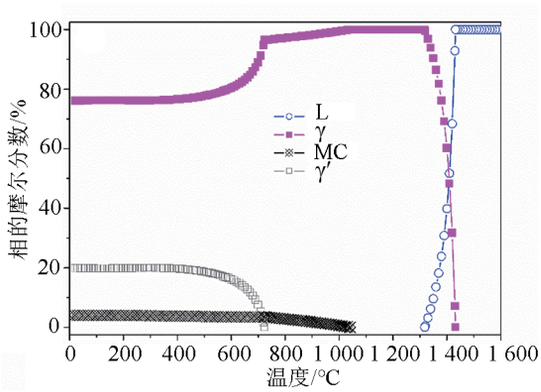


图7 Co-5Al-20Ni-10Fe-2W-2C合金平衡相图

Fig. 7 Equilibrium phase diagram of Co-5Al-20Ni-10Fe-2W-2C alloy

图8为在400 ℃下，W含量变化对Co-5Al-20Ni-10Fe-*x*W-2C合金平衡相和C含量变化对Co-5Al-20Ni-10Fe-2.5W-*x*C合金平衡相的影响曲线。由图可知，当W和C元素的含量分别为2.5 *at*%和2 *at*%时，合金中具有较多的MC和γ′相，对合金的强化作用明显。因此，预期Co-5Al-20Ni-10Fe-2.5W-2C为力学性能最佳的钴基合金，其对应的平衡相图，如图9所示。

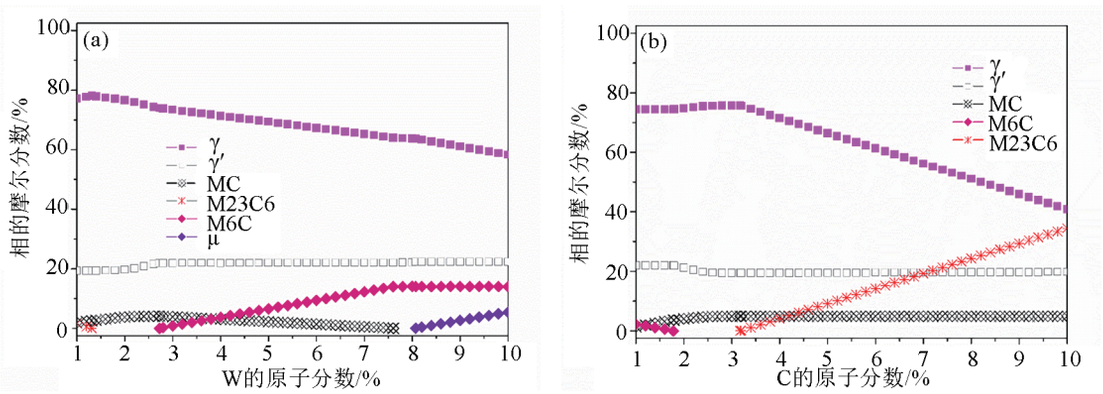


图8 400 ℃下(a)W含量变化对Co-5Al-20Ni-10Fe-*x*W-2C合金和(b)C含量变化对Co-5Al-20Ni-10Fe-2.5W-*x*C合金平衡相的影响曲线

Fig. 8 Variations of equilibrium phases in (a) Co-5Al-20Ni-10Fe-*x*W-2C alloy with W content and (b) Co-5Al-20Ni-10Fe-2.5W-*x*C alloy with C content at 400 ℃

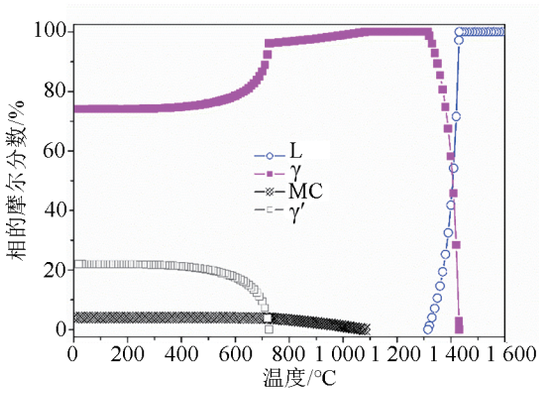


图9 Co-5Al-20Ni-10Fe-2.5W-2C合金平衡相图

Fig. 9 Equilibrium phase diagram of Co-5Al-20Ni-10Fe-2.5W-2C Alloy

在新型Co-Al-W基高温合金中，Al除稳定γ′相外，还能在合金表面形成致密的Al_2O_3薄膜阻断O向基体的扩散，提高合金的抗氧化性[19]。W元素能够强烈降低γ相基体的堆垛层错能，有效改善高温合金的抗蠕变性能[20]。

表1 Co-5Al-20Ni-10Fe-2Me(Me=W)合金系/(原子分数,%)

Table 1 Co-5Al-20Ni-10Fe-2Me (Me=W) alloy system

合金系	Co	Al	Ni	Fe	W
Co-5Al-20Ni-10Fe	65	5	20	10	0
Co-5Al-20Ni-10Fe-2W	63	5	20	10	2

表2 不同合金凝固温度范围、γ′相的溶解温度及γ/γ′晶格错配度

Table 2 Solidification temperature range, dissolution temperature of γ′ phase, and γ/γ′ lattice misfit of different alloys

合金系	凝固温度范围/℃	γ′相的溶解温度/℃	γ/γ′晶格错配度/%
Co-5Al-20Ni-10Fe	1 461.89~1466.66/4.77	701.98	0.741
Co-5Al-20Ni-10Fe-2Cr	1 454.66~1460.36/5.70	674.57	0.690
Co-5Al-20Ni-10Fe-2Mo	1 431.22~1448.93/17.71	700.44	0.915
Co-5Al-20Ni-10Fe-2Nb	1 391.30~1439.75/48.45	616.98	1.290
Co-5Al-20Ni-10Fe-2Ta	1 321.54~1435.67/114.13	761.71	1.621
Co-5Al-20Ni-10Fe-2W	1 455.61~1462.78/7.17	718.37	0.958

3 结论

研究基于热力学计算，系统开展了新型钴基高温合金的成分优化设计，旨在获得γ基体相、γ′强化相与MC型碳化物共存的高性能合金体系。主要结论如下：

1)通过向Co中添加适量Ni、Al和Fe元素，成功设计了以面心立方(FCC)γ相为基体并析出L12有序结构γ′相Ni3Al(Co)的基础合金。该合金即可获得在室温下稳定的γ相(约80.10%)和γ′相(约19.90%)，有效结合了固溶强化和γ′相共格强化机制。

2)在基础合金中添加高熔点金属元素W作为微合金化元素，显著改变了合金的相平衡行为。W的加入提高了γ′相的溶解温度，从701.98 ℃提升至718.37 ℃，加入W元素后的钴基合金有着较小的γ/γ′晶格错配度，这有利于增强合金在更高温度下的组织稳定性和共格强化效果。

3)在含W的基础合金中进一步引入C元素，成功促使W与C结合，形成稳定的MC型碳化物WC。该碳化物在1 041.88 ℃~723.12 ℃温度区间内析出，且在室温下保持稳定。MC碳化物的形成有效抑制了μ相等有害二次相的析出，并提供了重要的沉淀强化作用，同时显著提升了合金的高温稳定性和耐磨性。

通过热力学计算，以获得γ相+γ′相+MC相的组成为原则，成功设计出了具有固溶+沉淀+共格三重强化作用的新型钴基高温合金，优化后的合金成分为Co-5Al-20Ni-10Fe-2.5W-2C。并通过Fe替代Ni，精准控制W的添加量，显著降低贵金属Ni、W用量，控制了成本。为全面满足工程应用需求，新型钴基高温合金的综合性能仍有进一步优化的空间，特别是在高温蠕变等方面，在之后的研究中可以结合高通量实验方法和机器学习技术，深入研究多合金元素交互作用机理。

参考文献:

[1] 郭占兵，黄蓓.高温合金材料热加工过程中的组织与性

能演变研究[J].中国设备工程,2024,10:85.
[2] DONG R F, LIU D, ZHANG T B, et al.Hot-corrosion behavior associated with the evolution of corrosion scales of a Ni-based superalloy in molten salts[J].Progress in Natural Science: Materials International, 2021, 31(3): 486.
[3] LIU X J, CHEN Y C, et al.Present research situation and prospect of multi-scale design in novel Co-based superalloys: a review[J]. Acta Metallurgica Sinica,2020, 56(1): 1.
[4] AKANE S, GARRET C D, TRESA M P, et al. Flow stress anomalies in γ/γ′ two-phase Co-Al-W-base alloys[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(5);385.
[5] 李琦,李成美,刘验娇,等.La-NiCo LDH复合材料的制备及电化学性能[J].内蒙古科技大学学报,2024,43(3):246.
[6] WOO C K, MIN Y N, HEOUN J K, et al.Designing L21-strengthened Al-Cr-Fe-Ni-Ti complex concentrated alloys for high temperature applications[J].Acta Materialia, 2021, 211:1359.
[7] JIN M, MIAO N H, ZHAO W Y, et al.Structural stability and mechanical properties of Co-3 (Al, M) (M = Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) compounds[J].Computational Materials Science, 2018,148:27.
[8] DONG H C, CHEN Y H, WU D Y, et al.Unlocking the potential of trace cobalt in Ni-based superalloys: a molecular dynamics study on dislocation behavior and high-temperature stability[J].Materials & Design, 2025, 253(C): 113905.
[9] 要东明.La、Pr对铸造Al-Cu合金组织和高温性能的影响规律及机制[D].长春:吉林大学,2012.
[10] 姜钰娇.新型钴基高温合金成分设计及组织性能研究[D].沈阳:东北大学,2020.
[11] 刘启龙,夏宏彬,罗坤杰,等.复合添加Ni和Hf元素对沉淀强化Co-Al-W高温合金组织和力学性能的影响[J].铸造,2024,73(3):349.
[12] 田高峰,汪煜,杨杰,等.Ni基粉末冶金高温合金平衡析出相的热力学研究[J].粉末冶金技术,2012,30(4):243.
[13] 赵涛.AlMo0.5NbTa0.5TiZr难熔高熵合金制备与组织性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2022.
[14] 万宏远,刘壮壮,韩泉泉,等.激光增材制造高温合金抗开裂行为研究进展[J].航空科学技术,2022,33(9):26.
[15] ZHOU P J, SONG D H, GAO X K, et al.Role of Hf and Re on the lattice misfit between γ/γ′of Co-Ti-V superalloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2021, 41(1): 45.
[16] 徐志鹏.Ti及Cr3C2对等离子铁基合金堆焊层组织和性能的影响[D].马鞍山:安徽工业大学,2013.
[17] 桂伟民.钴基高温合金碳化物演变及相关性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2017.
[18] 周炜.热轧辊套用32Cr3Mo1V激光熔覆TiC/WC增强钴基合金组织性能研究[D].兰州:兰州理工大学,2022.
[19] LLEWELYN S C H, CHRISTOFIDOU K A, ARAULLO-PETERS V J, et al.The effect of Ni:Co ratio on the elemental phase partitioning in γ-γ′ Ni-Co-Al-Ti-Cr alloys[J].Acta Materialia, 2017, 131:296.
[20] BAUER A, NEUMEIER S, PYCZAK F, et al.Microstructure and creep strength of different γ/γ′-strengthened Co-base superalloy variants[J].Scripta Materialia, 2010, 63(12): 1197.

(责任编辑:祁鑫)

新型氢化镁储氢装置吸放氢性能的数值研究*

朱蕾,蔺玉博,李永治*†
(1.内蒙古科技大学 理学院,内蒙古 包头 014010)

摘 要:为探讨影响新型氢化镁固态储氢换热器吸放氢性能的因素,设计了氢化镁固态储氢装置,数值研究了操作参数和结构参数对吸放氢反应的影响。结果表明,在吸氢过程中,入口压力增加,吸氢速率增大,传热流体入口温度由593 K降至493 K时,最大平均反应分数由0.99将至0.86,传热流体流速度大于5.0 m/s时,吸氢速率增加微弱。在放氢过程中,出口压力对放氢速率的影响规律与吸氢过程相反,提高传热流体温度能够显著加快放氢速率,传热固态流体流速度的影响与吸氢过程相同。得出吸氢的最优操作参数为初始温度573 K,入口压力2.6 MPa,传热流体温度553 K,流速5 m/s。放氢的最优操作参数出口压力0.1 MPa,传热流体温度683 K,流速5 m/s。在吸放氢的最优操作参数下,对不同换热管总体积与反应器总体积之比的模型进行仿真,发现体积比为0.1时吸氢效果最佳,体积比为0.4时放氢速率最佳。通过优化操作条件,吸氢时间从5 125 s缩短至1 070 s,放氢时间从5 805 s缩短至650 s,吸放氢时间分别缩短了79.1%与88.8%。

关键词:MgH_2; 储氢;换热器;反应速率
中图分类号:TK02 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)03-0186-12 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.013

Numerical study on hydrogen absorption and desorption performance of novel magnesium hydride solid-state hydrogen storage device

ZHU Lei, LIN Yubo, LI Yongzhi†
(1.School of Science, Inner Mongolia University of Science &Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: In order to explore the factors affecting the hydrogen absorption and desorption performance of the new magnesium hydride solid hydrogen storage heat exchanger, a magnesium hydride solid hydrogen storage device was designed, and the effects of operating parameters and structural parameters on the hydrogen absorption and desorption reaction were numerically studied. The results show that in the process of hydrogen absorption, the hydrogen absorption rate increases with the increase of inlet pressure. When the inlet temperature of heat transfer fluid decreases from 593 K to 493 K, the maximum average reaction fraction increases from 0.99 to 0.86. When the flow velocity of heat transfer fluid is greater than 5.0 m / s, the hydrogen absorption rate increases slightly. During the dehydrogenation process, the influence of outlet pressure on the dehydrogenation rate is opposite to that of the hydrogen absorption process. Increasing the temperature of the heat transfer fluid can significantly accelerate the dehydrogenation rate,

* **基金项目:**国家自然科学基金(52261041);内蒙古科技大学基本科研业务费专项资金(2024RCTD009;2023YXXS020,2024YXXS055)资助。
作者简介:朱蕾,女,硕士研究生。
通讯作者:李永治,男,教授,e-mail:liyzh1983@imust.edu.cn
收稿日期:2025-12-31

and the influence of the heat transfer fluid flow rate is the same as that of the hydrogen absorption process. The optimal operating parameters for hydrogen absorption are initial temperature of 573 K, inlet pressure of 2.6 MPa, heat transfer fluid temperature of 553 K, and flow rate of 5 m / s. The optimal operating parameters of hydrogen desorption are outlet pressure of 0.1 MPa, heat transfer fluid temperature of 683 K and flow rate of 5 m / s. Under the optimal operating parameters of hydrogen absorption and desorption, the models of different ratios of the total volume of heat exchange tubes to the total volume of the reactor were simulated. It was found that the hydrogen absorption effect was the best when the volume ratio was 0.1, and the hydrogen desorption rate was the best when the volume ratio was 0.4.By optimizing the operating conditions, the hydrogen absorption time was shortened from 5 125 s to 1 070 s, the hydrogen desorption time was shortened from 5 805 s to 650 s, and the hydrogen absorption and desorption time was shortened by 79.1 % and 88.8 %, respectively.

Key words: MgH_2; hydrogen storage; heat exchanger; reaction rate

氢能作为二次能源，其具有清洁环保，能量密度高，来源广泛等优点，可应用于发电、动力汽车、燃料电池、工业原料等多个领域[1-2]。基于金属氢化物（MH）的固态储氢技术因其具有高体积储氢密度、安全性高及操作条件温和等优点，被认为是极具应用潜力的新型储氢方式。其中镁基固态储氢技术又因其理论储氢质量分数高、原料成本低、循环可逆性良好以及资源储量丰富等优势，在氢能领域引起了广泛关注。但是研究者们发现利用镁基金属氢化物制成的储氢罐在吸氢过程中存在强烈的放热现象，使金属氢化物床层温度迅速升高，改变吸氢过程中的平衡压力，抑制甚至阻碍吸氢反应的进一步进行，优化换热结构是常用的解决办法之一[3]。

换热管因其构造简洁、易于加工，成为当前最具实用性且普及程度最高的传热强化方案[4-7]。MENG 等[8]学者在维持换热管总体积不变的前提下，分析了微通道换热管数量对储氢速度的作用，发现管道数量增加可有效扩大换热表面积，同时减小管间床层厚度，从而提升储氢效能。BAI 等[9]设计了一种将翅片与泡沫金属相结合的一体化复合储氢反应器，经遗传算法优化后的该结构在吸氢性能上显著优于单一使用翅片或泡沫金属的传统反应器。PANDEY 等[10]研究者考察了多管式氢化物反应器中换热管数量对系统性能的影响，结果表明管道数量的增加对传热过程具有明显的增强作用。

然而，已有研究一般只注重于换热管结构、数量或厚度等物理结构或温度、压力等操作条件中单一参数变化的影响，缺乏如何在有限体积内实现换热器与金属氢化物床层空间配置的最优化的方面仍缺乏系统而定量的研究，对换热管体积与 MH 体积之间的匹配关系，尚未形成明确的设计准则。在换热管体积比在0.1 ~ 0.5的优化范围内缺乏系统探讨，尤其是在压力、温度与流速的交互作用参数耦合效应下。

以 MgH_2 合金粉末为储氢填充材料，利用仿真的方式构建了一种配备直管换热器的金属氢化物反应器瞬态数学模型。研究的核心目标在于分析其吸放氢过程，寻找最优参数，揭示不同换热管体积与 MH 体积之比在压力、温度与流速的交互作用参数耦合作用下对反应器吸放氢性能的影响规律，以吸氢时间最短且储氢量不低于理论值95%为目标，寻求在有限反应器体积内实现快速储氢与高体积利用率的最优体积分配关系。

1 模型和计算方法

1.1 物理模型

设计了一种配备直管换热器的圆柱形金属氢化物反应器，结构如图 1 所示，其中图 1(a)为正视图，图 1(b)为俯视图。其主要由 3 部分组成：氢气管道（直径为 6 mm）、传热流体管道和镁基储氢材料。周围均匀分布 4 根换热管（直径为 9 mm），采用导热油作为传热介质。模型方程中的一些物理参数列于表 1、表 2 和表 3[11-13]。为了便于进行合理的数值研究，有必要做一些假设[14-17]：

1)将氢气作为理想气体；2)储氢材料与氢气之间存在局部热平衡；3)多孔材料层假定为均质、连续和各向同性；4)忽略辐射热通量；5)未考虑固态储氢容器内储氢材料体积膨胀和应力变化的影响；6)假设储氢材料的物理参数不受温度、压力和含氢量的影响；7)假定导热油的物理参数与温度、压力、剪切速率和操作环境无关。

氢化镁吸氢和放氢反应可以写成：

$$Mg + H_2 \leftrightarrow MgH_2 + 75\ kJ \cdot mol^{-1}. \quad (1)$$

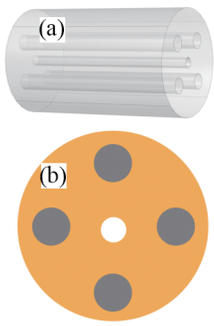


图1 物理模型示意图

Fig. 1 Physical model diagram

(a)正视图;(b)俯视图。

表1 MgH_2合金物性参数信息

Tab. 1 Physical parameters information of MgH_2 alloy

名称	描述	数值
ρ_s	MgH_2密度/(kg·m^{-3})	1.80×10^3
E_a	吸氢活化能/(kJ·mol^{-1})	0.13×10^3
E_d	放氢活化能/(kJ·mol^{-1})	0.127×10^3
k_a	吸氢速率系数/(1·s^{-1})	2.9×10^8
k_d	放氢速率系数/(1·s^{-1})	1.27×10^5
λ_s	导热系数/(W·m^{-1}·K^{-1})	4.2
ε	孔隙率	0.31
wt	最大质量储氢密度	0.06
$C_{p,s}$	恒压热容/(J·kg^{-1}·K^{-1})	1.545×10^3
K	渗透率/(m^2)	5.75×10^{-14}

表2 H_2物性参数信息

Tab. 2 H_2 physical property parameter information

名称	描述	数值
λ_g	H_2导热系数/(W·m^{-1}·K^{-1})	0.24
μ_g	H_2动力黏度/(Pa·s)	8.9×10^{-6}
M_g	H_2摩尔质量/(g·mol^{-1})	2.016
$C_{p,g}$	H_2恒压热容/(J·kg^{-1}·K^{-1})	1.40×10^4
R_g	通气体常数/(J·mol^{-1}·K^{-1})	8.314

表3 高温导热油物性参数信息

Tab. 3 Physical parameter information of high temperature thermal oil

名称	描述	数值
λ_f	导热油导热系数/(W·m^{-1}·K^{-1})	0.094 4
μ_f	导热油动力黏度/(Pa·s)	2.15×10^{-4}
ρ_f	导热油密度/(kg·m^{-3})	0.81×10^3
$C_{p,f}$	导热油恒压热容/(J·kg^{-1}·K^{-1})	2.35×10^3

为了研究换热管体积与MH床层体积之比(简称体积比)对反应器吸放氢性能的影响,设计了5种不同体积比的模型配置。体积比定义为换热管总体积与反应器总体积之比。如图2所示图2(a)~2(e)分别对应模型1~5,换热管的半径分别为4.5、5.449、5.854、6.031和6.093 mm,对应的体积比分别为0.1、0.2、0.3、0.4和0.5。通过改变换热管半径,在保持反应器总体积不变的前提下,可系统考察不同体积比对储氢性能的影响规律。

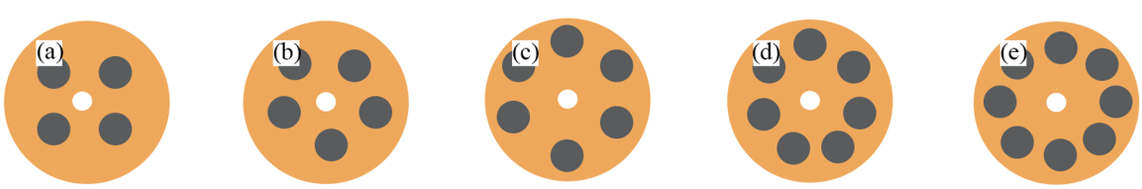


图2 不同体积比模型俯视图

Fig. 2 Top view of different volume ratio model

(a)模型1;(b)模型2;(c)模型3;(d)模型4;(e)模型5。

1.2 数学模型

1.2.1 传热

床层的传热方程可表示为:

$$(\rho C_p)_{eff}\frac{\partial T}{\partial t}+\rho_g C_{p,g}u_g\cdot\nabla T=\nabla(\lambda_{eff}\nabla T)+Q_1+Q_2. \quad (2)$$

式中:$(\rho C_p)_{eff}$为有效热容量,ρ_g为氢气的密度,kg·m^{-3};$C_{p,g}$为氢的比热容量,J·kg^{-1}·K^{-1};u_g为氢的流速,m·s^{-1};λ_{eff}为有效导热系数W·m^{-1}·K^{-1}。Q_1为反应热源,W·m^{-3};表示储氢合金中发生吸放氢反应时,材料内部产生的热量的变化。Q_2为高温导热油传热时的热源W·m^{-3}。氢气密度可表示为:

$$\rho_g=\frac{PM_g}{RT}. \quad (3)$$

有效热容$(\rho C_p)_{eff}$可表示为:

$$(\rho C_p)_{eff}=\varepsilon\rho_g C_{p,g}+(1-\varepsilon)\rho_s C_{p,s}. \quad (4)$$

式中:$C_{p,s}$为储氢合金的热容,J·kg^{-1}·K^{-1};ε为MgH_2合

金床的孔隙率。有效热导率λ_{eff}公式如下：

$$\lambda_{eff} = \varepsilon\lambda_g + (1-\varepsilon)\lambda_s. \tag{5}$$

式中：λ_g和λ_sW·m^{-1}·K^{-1}分别为氢和储氢合金的导热系数W·m^{-1}·K^{-1}。或者，反应热源Q_1可以用质量源m来描述：

$$Q_1 = \frac{m}{M_g}\Delta H. \tag{6}$$

$$m = \rho_s wt(1-\varepsilon)\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t}. \tag{7}$$

式中：M_g为氢气的摩尔质量，g·mol^{-1}；m为单位体积的质量变化率，kg；wt为最大质量储氢密度，ΔH为反应焓变，J·mol^{-1}；X为反应分数。

1.2.2 传质

填充MgH_2合金的床层被认为是多孔介质，用达西定律来描述吸放氢过程中氢气的流速和压力的关系：

$$u_g = -\frac{K}{\mu_g}\nabla P. \tag{8}$$

$$\frac{\partial \varepsilon\rho_g}{\partial t} + \nabla\rho_g u_g = -m. \tag{9}$$

式中：K为渗透率，m^2；μ_g为氢气的黏度系数Pa·s。

1.2.3 动力学方程

平衡压力由范特霍夫方程确定：

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_{ref}}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}. \tag{10}$$

式中：参考压力P_{ref}=0.101 MPa。ΔH=−75 000 J·mol^{-1}，ΔS=−135.6 J·mol^{-1}·K^{-1}用于吸氢，以及ΔH=−75 500 J·mol^{-1}，ΔS=−135.6 J·mol^{-1}·K^{-1}用于放氢[18]。

吸放氢动力学方程如[11]，

$$\left.\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t}\right|_a = k_a e^{-E_a/R_gT}\ln\left(\frac{P_g}{P_{eq}}\right)(1-X). \tag{11}$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t}\right|_d = k_d e^{-E_d/R_gT}\left(\frac{P_g - P_{eq}}{P_{eq}}\right)X. \tag{12}$$

式中P_{eq}[MPa]为平衡压力，Pa。

1.2.4 初始和边界条件

储氢材料床层温度、压力和反应分数均匀，流速为0。合金床层初始温度设为T_0，初始H_2压力设为与初始氢含量相对应的平衡压力$P_{eq}(T_0, X_0)$。

$$T_{(t=0)} = T_0;\ P_{(t=0)} = P_{eq}(T_0, X_0);\ X_{(t=0)} = X_0;\ u_{g(t=0)} = 0. \tag{13}$$

采用换热管壁处的对流换热边界：

$$Q_2 = h_f(T_{ext} - T). \tag{14}$$

在Re<2 300时，圆形管道内的流动为层流；当Re>10 000时为湍流。流体与换热管壁之间的传热系数可设置为：

$$h_f = \frac{\lambda_f}{d}Nu_f. \tag{15}$$

对于湍流流动条件，Nu_f如下给出[19]：

$$Nu_f = 0.023Re_f^{0.08}Pr_f^{0.4}\cdot\left[1+\left(\frac{d}{l}\right)^{0.7}\right]. \tag{16}$$

Pr为普朗特数，Re为雷诺数，d是换热管直径，m；l是反应器高度，m。

将反应器的2个端面和侧面设为绝热边界条件：

$$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = 0. \tag{17}$$

进一步，将压力固定在一个恒定值：

$$P = P_g. \tag{18}$$

1.3 网格独立性验证

模型1网格划分如图3所示，图3(a)为俯视图，图3(b)为侧视图。为减少计算量对模型1进行了1/4对称的分割。

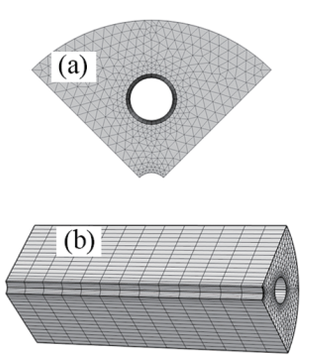


图3 1/4几何模型网格划分

Fig. 3 1 / 4 geometric model meshing

(a)俯视图；(b)侧视图。

另外，不同体积比下的模型网格划分俯视图如图4所示，图4(a)～(e)分别对应模型1~5。同样分别对模型2、3、4和5进行了1/5、1/6、1/7和1/8对称的分割。

此外，基于模型1，生成了8 242、25 360、49 266、69 241和151 764个单元的5个网格。比较不同网格尺寸下的平均温度和反应分数，进行网格独立性测试。如图5(a)和5(b)所示，初始条件设置为：床层温度573 K，入口压力0.8 MPa，传热流体温度573 K，流速1 m/s。预测曲线几乎没有差异。表明计算结果已不再受网格密度影响。综合考虑计算精度和计算效率，后续计算中采用8 242个网格单元。

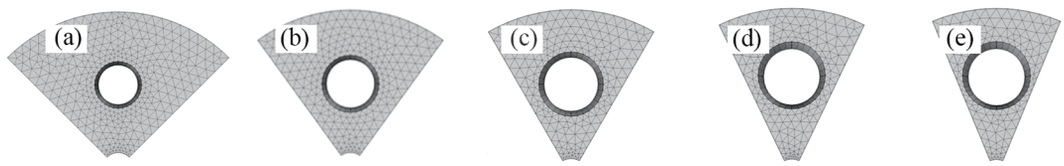


图4 不同模型网格划分俯视图

Fig. 4 Top view of grid division of different models

(a)1/4模型1;(b)1/5模型2;(c)1/6模型3;(d)1/7模型4;(e)1/8模型5。

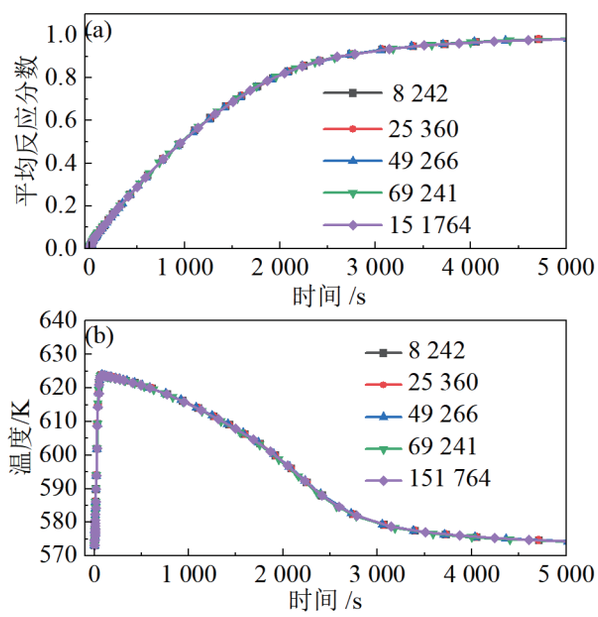


图5 网格无关性验证

Fig. 5 Grid independence verification

(a)平均反应分数;(b)平均温度。

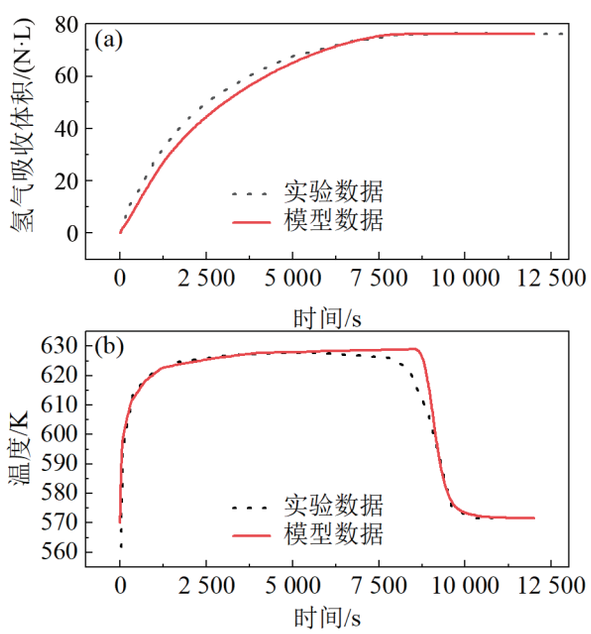


图6 模型验证对比图

Fig. 6 Comparison of model verification

(a)吸氢量曲线;(b)温度曲线。

1.4 模型有效性验证

为验证所建立数学模型的可靠性,采用Chaise等人的实验数据对模型进行验证[14]。结果如图6所示。可以看出,模拟结果与实验数据吻合良好,温度和吸氢量曲线均在误差范围内重合,验证了所建立数学模型的准确性和可靠性。

2 结果与讨论

2.1 吸氢过程分析

2.1.1 入口压力对吸氢性能的影响

入口压力是影响金属氢化物吸氢反应速率的关键参数之一。为探究压力对吸氢性能的影响规律,在初始温度573 K、传热流体温度573 K、流速1 m/s的条件下,对比分析了5种不同压力(0.6、1.1、1.6、2.1、2.6 MPa)下的吸氢性能。图7给出了不同压力条件下床层平均反应分数和平均温度随时间的变化曲线。

从图7(a)可以看出,压力对吸氢速率具有显著影响。当压力从0.6 MPa增加至2.6 MPa时,反应分数达到0.95所需时间分别为5 125、2 420、1 710、1 430和1 275 s,表明提高入口压力能够有效缩短吸氢时间,较高的工作压力增大了反应驱动力,从而加速了反应进程。

如图7(b)所示,在吸氢反应初期,床层温度迅速上升并达到峰值,随后在传热流体的冷却作用下逐渐降低并趋于稳定。峰值温度随入口压力的增加而升高,分别为608、632、650、665和680 K。这是由于较高压力下反应速率更快,单位时间内释放的反应热更多,导致床层温度上升更为剧烈。

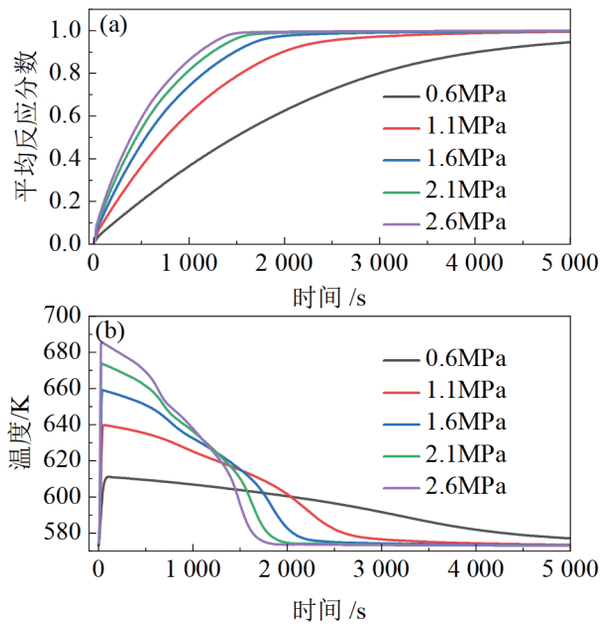


图7 入口压力对吸氢性能的影响

Fig. 7 Effect of inlet pressure on hydrogen absorption performance

(a)平均反应分数；(b)平均温度。

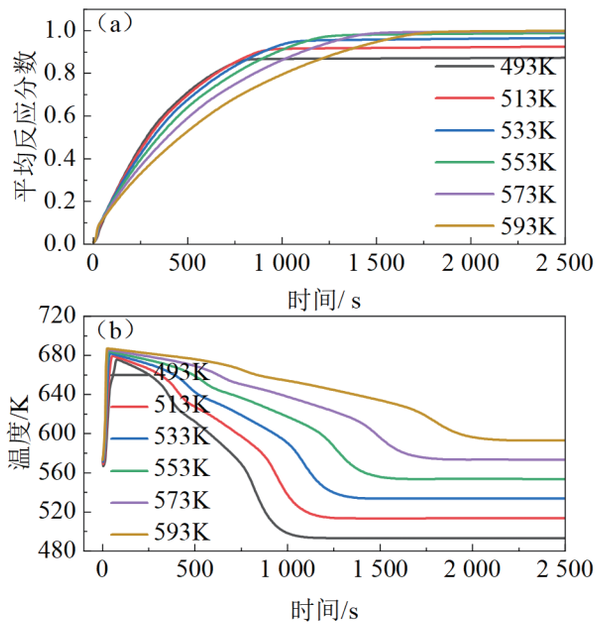


图8 传热流体温度对吸氢性能的影响

Fig. 8 Effect of heat transfer fluid temperature on hydrogen absorption performance

(a)平均反应分数；(b)平均温度。

虽然提高压力能够加速吸氢反应，但需要注意温度过高会影响材料性能。根据文献[8]，MgH_2烧结温度为693 K，超过该温度会导致储氢容量下降。计算结果显示，2.6 MPa压力下床层峰值温度为680 K，已接近材料性能退化的临界值。因此，综合考虑吸氢速率和材料稳定性，选择2.6 MPa作为研究范围内的最大供氢压力。

2.1.2 传热流体温度对吸氢性能的影响

传热流体温度直接影响床层温度场分布和反应动力学，是调控吸氢过程的重要手段。本节在初始温度573 K、入口压力2.6 MPa、流速1 m/s的条件下，系统考察了6种不同传热流体温度(493、513、533、553、573、593 K)对吸氢性能的影响。结果如图8所示。

由图8(a)可见，传热流体温度对吸氢速率产生显著影响。当传热流体温度从593 K降低至533 K时，平均反应分数达到0.95所需时间分别为1 515、1 270、1 125、1 100 s，而513 K和493 K达不到0.95，表明降低传热流体温度虽然能够有效缩短吸氢时间，但温度低于553 K时抑制吸氢反应的发生。

图8(b)显示了床层平均温度的演化特征。在所有工况下，床层温度均呈现先升后降的趋势。对于传热流体温度为493 K的情况，当传热流体温度升至593 K时，床层温度峰值接近690 K，温度维持在高位的时间明显延长。这表明较低的传热流体温度不仅能够抑制温度峰值，还能加速床层温度的恢复过程，从而改善吸氢动力学。所以选取553 K作为优化工况下的传热流体温度。

2.1.3 传热流体流速对吸氢性能的影响

传热流体流速影响换热管壁面的对流换热系数，进而影响反应器的整体换热性能。为探究流速对吸氢过程的作用规律，在初始温度573 K、入口压力2.6 MPa、传热流体温度553 K的条件下，对比了5种不同流速(1、3、5、7、9 m/s)的吸氢性能。计算结果如图9所示。

由图9(a)可以看出，随着HTF速度的增大，HTF的对流换热系数增大，导致HTF与床层间的换热速率增大。当流速分别为1.0、3.0、5.0、7.0和9.0 m/s时，计算得到的对流换热系数分别为2 317.1、5 580.2、8 397.0、10 991.0和13 438.0 $W\cdot m^{-2}\cdot K^{-1}$。因此，流速的增大加速了吸氢过程。当流速从1.0 m/s增加到9.0 m/s时，反应时间从1 260 s减少到1 000 s。然而，当速度大于5.0 m/s时，增加流速的效果变得不那么明显，而且随着流速的增加，最大平均反应分数有所减小，这是因为HTF温度较低，不利于吸氢反应的发生。因为在这种情况下，氢化床的导热性成为

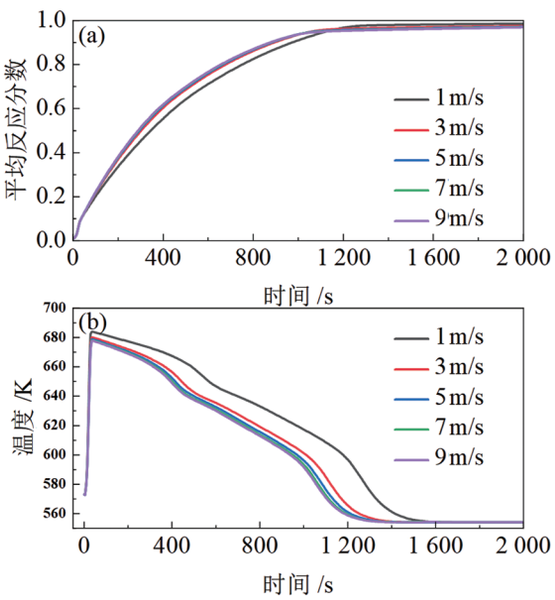


图9 传热流体流速对吸氢性能的影响

Fig. 9 Effect of heat transfer fluid flow rate on hydrogen absorption performance

(a)平均反应分数;(b)平均温度。

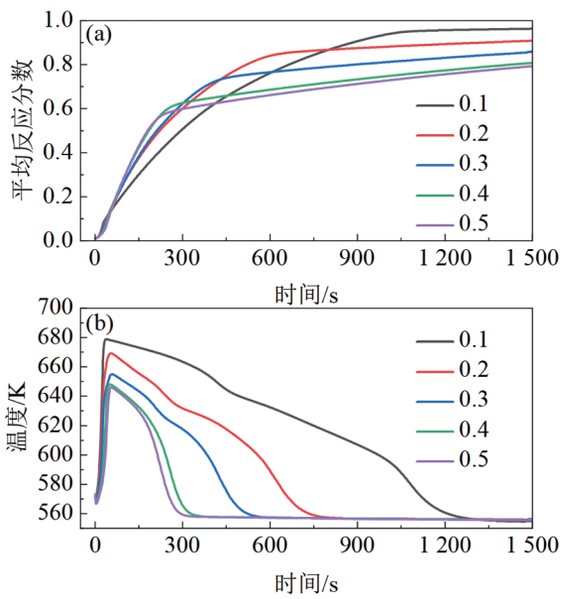


图10 吸氢不同模型对比

Fig. 10 Comparison of different hydrogen absorption models

(a)平均反应分数;(b)平均温度。

反应控制步骤。因此,选择最优流速为5.0 m/s。

图9(b)给出了流速对平均床层温度的影响。平均床温在初始阶段迅速升高,并由于吸氢反应的放热作用达到最大值。随后,随着反应热量逐渐传递到传热流体中,平均床温缓慢下降到初始温度。

2.1.4 换热管体积与床层体积比对吸氢性能的影响

换热管体积与床层体积之比直接决定了反应器内换热面积与储氢容量之间的平衡关系。为寻求最优配置,对比分析了5种不同体积比(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5)模型的吸氢性能。计算条件为:初始温度573 K,入口压力2.6 MPa,传热流体温度553 K,流速5 m/s。图10给出了对比结果。

从图10(a)可以看出,体积比对吸氢速率具有显著影响。当体积比为0.1时,平均反应分数达到0.95所需时间为1 070 s,表现出最快的吸氢速率;而当体积比增加至0.5时,所需时间超过1 500 s。随着体积比的增加,反应速率明显增加,由于传热流体温度较低,而床层平均反应分数逐渐下降。更大的体积比意味着更多的换热面积,传热流体温度也应随之增加而达到更高平均反应分数。

图10(b)的平均温度曲线揭示了其中的原因。体积比为0.1时,床层平均温度峰值为678 K,且温度维持在高位的时间较长;而体积比增加至0.5时,温度峰值显著降低至570 K,且温度快速回落至接近传热流体温度,但温度始终维持在较低水平。这表明虽然大体积比模型具有更强的换热能力。

因此,对于此条件下吸氢过程,体积比0.1的模型在换热效率和储氢容量之间达到了最佳平衡,既能有效移除反应热、控制床层温度,又能保证足够的吸氢量。

2.1.5 吸氢工况优化

基于上述参数研究,确定了吸氢过程的优化工况:初始温度573 K,入口压力2.6 MPa,传热流体温度553 K,流速5 m/s,采用体积比0.1的模型1。为展示优化效果,图11对比了初始工况(初始温度573 K,压力0.6 MPa,传热流体温度573 K,流速1 m/s,体积比0.1)和最佳工况下的吸氢性能。

由图11可见,最佳工况下的吸氢速率显著提高。初始工况下平均反应分数达到0.95需要5 125 s,而最佳工况下仅需1 070 s,吸氢时间缩短79.1%。温度曲线显示,虽然最佳工况下床层温度峰值较高,但由于强化的换热,温度恢复速度更快,确保了反应的持续高效进行。

为直观展示吸氢过程中床层内部温度场和反应分数随时间的变化,图12和图13给出了模型1在

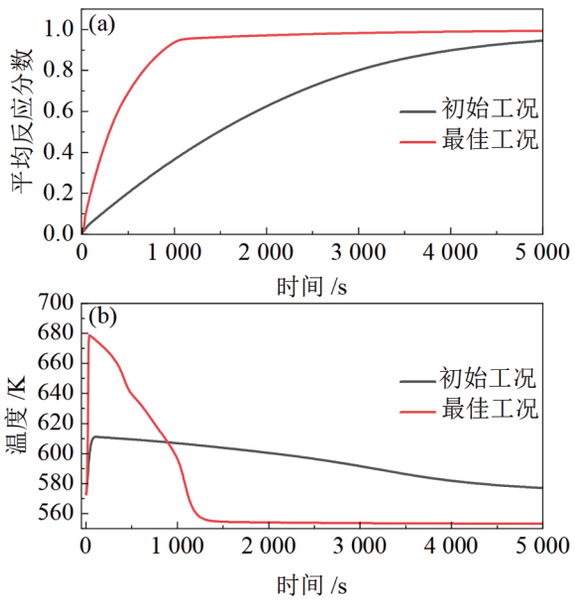


图 11　吸氢初始与最佳工况对比

Fig. 11　Comparison of initial and optimal hydrogen absorption conditions

(a)平均反应分数；(b)平均温度。

最佳工况下不同时刻的反应分数和温度云图。

图 12 显示了反应分数的演化。在反应初期(0 ~ 200 s)，吸氢反应首先在远离换热管的外边缘区域启动；随着时间推进(200 ~ 600 s)，反应区域逐渐向换热管方向扩展，内部区域开始吸氢；至 1 000 s 时，床层大部分区域完成吸氢，仅中心区域反应分数略低。图 13 展示了温度场的变化。初期床层温度迅速上升，在换热管周围形成高温区(200 s 时 680 K)；随后在传热流体的冷却作用下，温度逐渐降低并趋于均匀分布(1 200 s 时为 570 K)。

2.2　放氢过程分析

2.2.1　出口压力对放氢性能的影响

为探究出口压力对放氢性能的作用规律，在初始温度 603 K、传热流体温度 603 K、流速 1 m/s 的条件下，对比分析了 5 种不同出口压力(0.1、0.15、0.2、0.25、0.3 MPa)下的放氢性能。图 14 给出了计算结果。

由图 14(a)可见，出口压力对放氢速率的影响规律与吸氢过程相反。当压力从 0.25 MPa 降低至 0.1 MPa 时，放氢结束所需时间分别为 14 130 、9 360 、7 085 和 5 815 s，当压力为 0.3 MPa 时，完全放

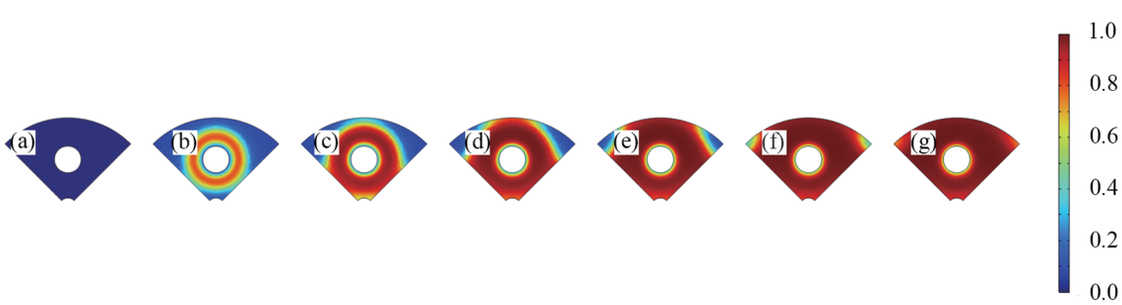


图 12　吸氢过程中不同时刻的反应分数云图

Fig. 12　Reaction fraction cloud diagram at different times in the process of hydrogen absorption

(a)0 s；(b)200 s；(c)400 s；(d)600 s；(e)800 s；(f)1 000 s；(g)1 200 s.

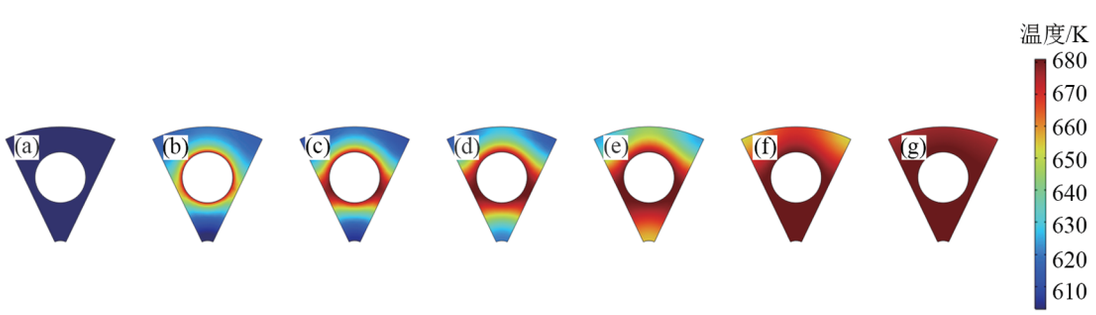


图 13　吸氢过程中不同时刻的温度云图

Fig. 13　Temperature cloud diagram at different times in the process of hydrogen absorption

(a)0 s；(b)200 s；(c)400 s；(d)600 s；(e)800 s；(f)1 000 s；(g)1 200 s。

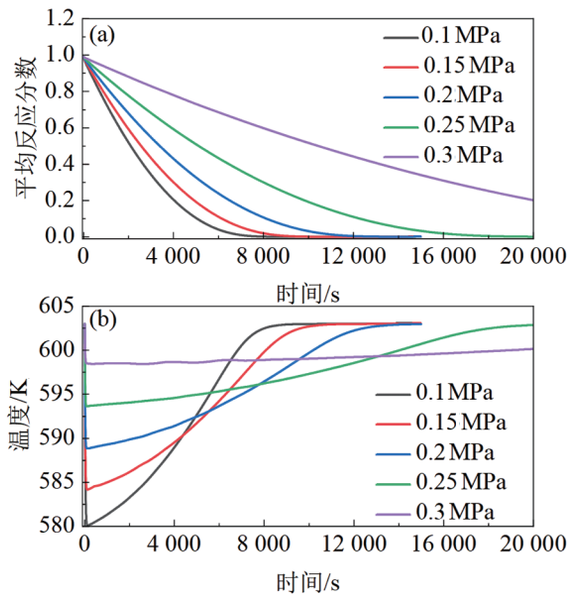


图14 出口压力对放氢性能的影响

Fig. 14 Effect of outlet pressure on dehydrogenation performance

(a)平均反应分数;(b)平均温度。

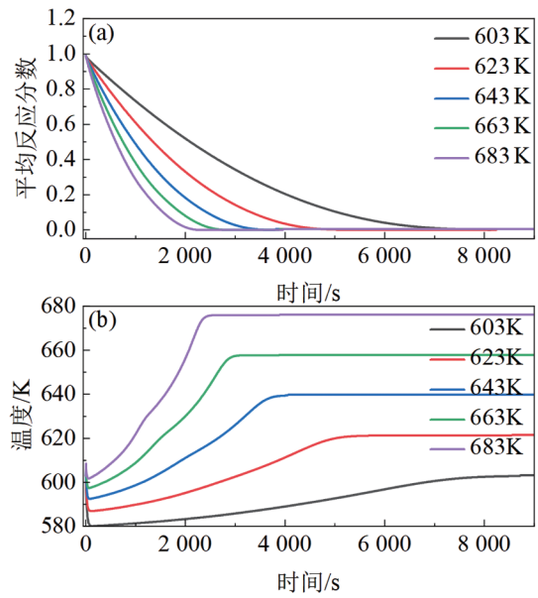


图15 传热流体温度对放氢性能的影响

Fig. 15 Effect of heat transfer fluid temperature on hydrogen desorption performance

(a)平均反应分数;(b)平均温度。

氢超过20 000 s。表明降低出口压力能够显著加快放氢反应,较低的工作压力增大了反应驱动力,促进了放氢反应的进行。

图14(b)显示了床层平均温度的变化。放氢反应为吸热过程,反应开始后床层温度迅速下降。在0.1 MPa时,温度降至589 K后逐渐回升至603 K;而在0.3 MPa时,温度降幅较小,为598 K。这表明较低压力下反应速率更快,单位时间内吸收的热量更多,导致温度下降更为明显。选取0.1 MPa作为优化工况下的出口压力。

2.2.2 传热流体温度对放氢性能的影响

本节在初始温度603 K、出口压力0.1 MPa、流速1 m/s的条件下,系统考察了5种不同传热流体温度(603、623、643、663、683 K)对放氢性能的影响。图15给出了相应结果。

从图15(a)可以看出,提高传热流体温度能够显著加快放氢速率。当传热流体温度从603 K升高至683 K时,放氢结束所需时间分别为5 815、3 805、2 780、2 170和1 175 s。放氢反应吸热热量,较高的传热流体温度增大了传热驱动力,加速了热量向床层的传递,为反应提供了充足的热源。

图15(b)展示了床层平均温度的变化规律。在所有工况下,床层温度均呈现先降后升的趋势。当传热流体温度为603 K时,床层温度下降至590 K,恢复时间较长;而当传热流体温度升至683 K时,床层温度仅略微下降至675 K,且能够快速上升至恒定值。

因此,提高传热流体温度是优化放氢性能的重要措施。选取683 K作为最佳工况下的传热流体温度。

2.2.3 传热流体流速对放氢性能的影响

为探究传热流体流速对放氢过程的影响,在初始温度603 K、出口压力0.1 MPa、传热流体温度683 K的条件下,对比了5种不同流速(1、3、5、7、9 m/s)的放氢性能。计算结果如图16所示。

由图16(a)可见,流速对放氢性能的影响规律与吸氢过程类似。当流速从1~9 m/s时,放氢结束所需时间分别为1 775、1 600、1 555、1 535和1 525 s。可见,流速从1~5 m/s时,放氢时间缩短12.39%,而流速从5 m/s继续增加到9 m/s时,放氢时间仅缩短1.93%。

图16(b)显示了床层平均温度的变化。不同流速下,床层温度曲线基本重合。床层温度均从初始603K逐渐上升至接近683 K,1 m/s流速下温度上升略慢,而高流速下温度上升更快,当流速超过5 m/s时温度变化曲线几乎一致。

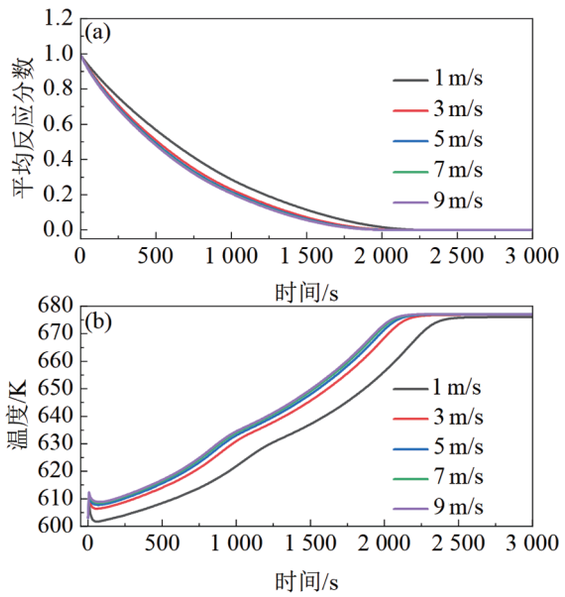


图16 传热流体流速对放氢性能的影响

Fig. 16 Effect of flow rate of heat transfer fluid on hydrogen desorption performance

(a)平均反应分数；(b)平均温度。

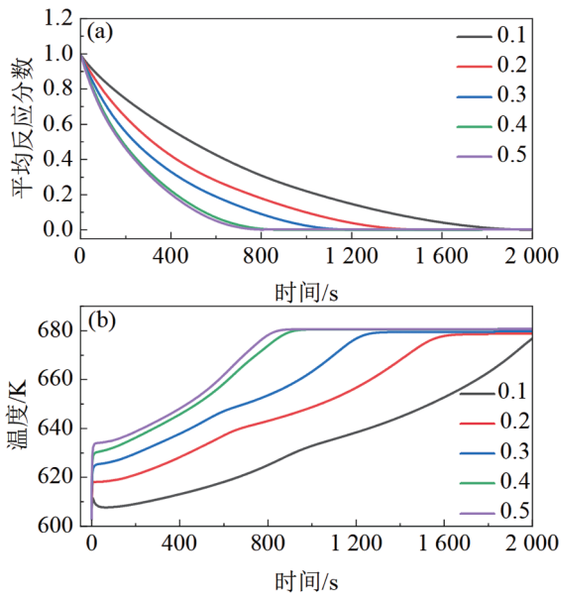


图17 不同模型对放氢性能的影响

Fig. 17 Effects of different models on hydrogen desorption performance

(a)平均反应分数；(b)平均温度。

综合考虑换热效果和能耗，选取5 m/s作为优化工况下的传热流体流速。

2.2.4 换热管体积与床层体积比对放氢性能的影响

为探究体积比对放氢性能的影响，对比分析了5种不同体积比(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5)模型的放氢性能。计算条件为：初始温度603 K，出口压力0.1 MPa，传热流体温度683 K，流速5 m/s。图17给出了对比结果。

从图17(a)可以看出，体积比对放氢速率的影响规律与吸氢过程显著不同。当体积比为0.1到0.4时，放氢结束所需时间为1 866 、1 395、1 071和823 s，增大体积比有利于提升放氢反应速率，但体积比为0.5时反应时间为762 s，体积比0.5与0.4反应时间相近。体积比0.4增加到0.5随之成本增加，所以最佳体积比为0.4。

图17(b)描述不同模型平均温度随时间的变化，床层平均温度从初始603 K快速上升至接近HTF温度683 K，升温速率最快；而体积比为0.1时，初期温度略有下降(降至608 K)后缓慢上升，达到稳定温度所需时间明显延长。

因此，对于放氢过程，体积比0.4的模型在换热效率和储氢容量之间达到了最佳平衡，既能有效供给反应热、维持床层温度，又能保证合理的储氢量，是放氢工况下的最佳配置。

2.2.5 放氢工况优化

基于上述参数研究，确定了放氢过程的优化工况：出口压力0.1 MPa，传热流体温度683 K，流速5 m/s，采用体积比0.4的模型4。为展示优化效果，图18对比了初始工况(压力0.1 MPa，传热流体温度603 K，流速1 m/s，体积比0.4)和最佳工况下的放氢性能。

由图18可见，优化工况下的放氢速率显著提高。初始工况下放氢结束所需时间需要5 805 s，而最佳工况下仅需650 s，放氢时间缩短88.8%。图17(b)温度曲线显示，最佳工况下床层温度迅速升高至稳定值，确保了反应的高效进行。

图19和20给出了模型4在最佳工况下不同时刻的反应分数与温度云图。

图19显示了床层反应分数的变化。在反应初期(0 ~ 50 s)，放氢反应首先在换热管周围启动，呈现环形分布；随着时间推进(50 ~ 400 s)，反应区域迅速向外扩展，内部区域开始放氢；至800 s时，床层大部分区域完成放氢。

图20展示了温度场的变化。换热管周围温度逐渐升高；在传热流体的持续加热下，温度逐渐趋于均匀分布(1 000 s时683 K)。这一过程清晰地展示了不同时间下放氢反应器内部“反应—传热”的

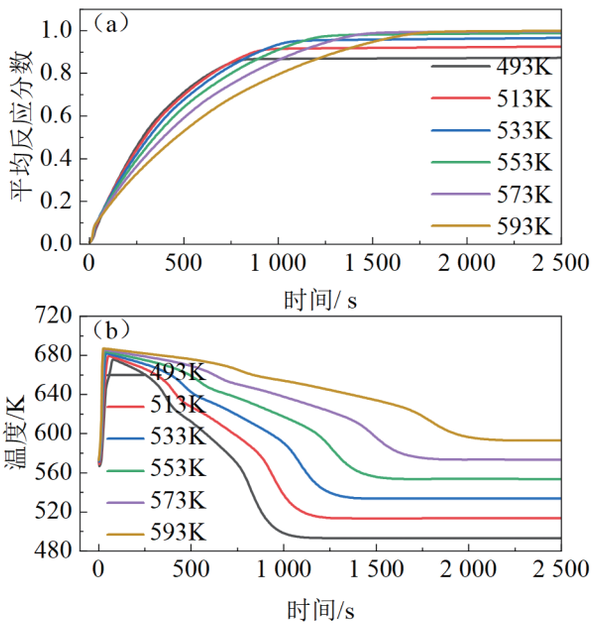


图18　放氢初始与最佳工况对比

Fig. 18　Comparison of initial and optimal hydrogen desorption conditions

(a)平均反应分数;(b)平均温度。

耦合机制。

3　结论

针对配备直管换热器的镁基固态储氢反应器,建立了瞬态传热—传质耦合数学模型,系统研究了不同换热管体积与床层体积之比以及操作参数对吸放氢性能的影响规律,主要结论如下:

3.1　吸氢过程分析

1)提高吸氢压力(0.6 ~ 2.6 MPa)能显著增大反应驱动力,加快吸氢反应速率。

2)吸氢过程中,降低传热流体温度有利于反应热的快速移除,553 K为最优温度。

3)传热流体流速对吸氢性能的影响存在边际递减效应。流速从1 m/s提高至5 m/s时,反应速率显著提升;但流速超过5 m/s后,继续提高流速对性能改善有限。

4)对于吸氢过程,体积比0.1的模型表现最佳,在保证充足储氢容量的前提下随着体积比的增加,传热流体温度应随之增加。

3.2　放氢过程分析

1)降低放氢压力(0.1 ~ 0.3 MPa)能显著增大反

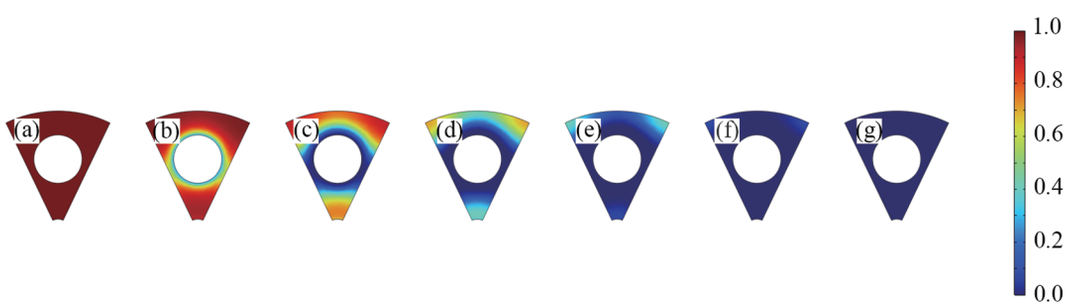


图19　放氢过程中反应分数云图

Fig. 19　Reaction fraction cloud diagram in the process of dehydrogenation

(a)0 s;(b)50 s;(c)200 s;(d)400 s;(e)600 s;(f)800 s;(g)1 000 s.

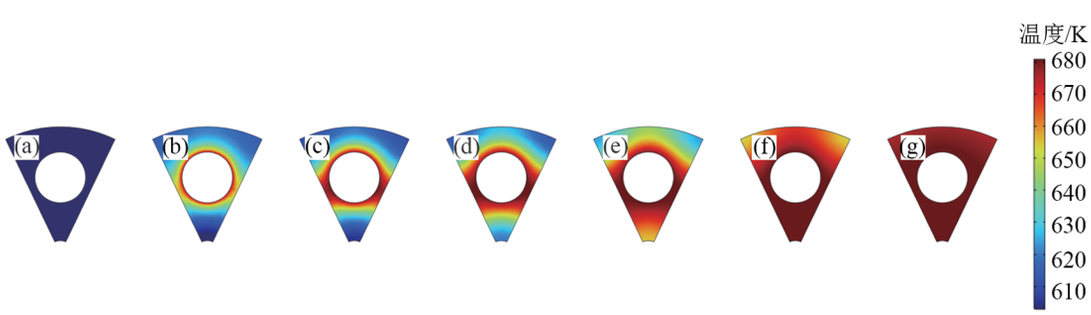


图20　放氢过程中温度云图

Fig. 20　Temperature cloud diagram in the process of dehydrogenation

(a)0 s;(b)50 s;(c)200 s;(d)400 s;(e)600 s;(f)800 s;(g)1 000 s.

应驱动力,加快放氢反应速率。

2)放氢过程中,提高传热流体温度有利于反应热的充分供给,683 K为最优温度。

3)传热流体流速对放氢性能的影响与吸氢过程相同。

4)对于放氢过程,体积比0.4的模型表现最佳,较大的换热面积能够快速向床层供给反应热,维持较高的反应速率。

总的来说,通过优化操作参数和结构参数,吸放氢放时间显著缩短,优化效果显著,为镁基固态储氢系统的工程应用,提供了定量依据的参考。

文中假设储氢材料参数不受温度影响,实际应用中需考虑材料性能随温度的变化,接下来将进一步开展实验验证,优化模型假设。

参考文献:

[1] 苑印俊,高雪云,翟亭亭,等.TiVCrNb高熵合金显微结构及储氢性能研究[J].内蒙古科技大学学报,2024,43(2):103.

[2] 施锋萍,方沛军,宣锋.镁基固态储氢材料研究进展及应用现状[J].上海节能,2025,(11):1612.

[3] 陈泽祺,曹红梅,田忠玉,等.基于换热管束优化布置的固态储氢反应器储氢性能模拟研究[J].热力发电,2024,53(9):100.

[4] MELLOULI S, ASKRI F, DHAOU H, et al. A novel design of a heat exchanger for a metal-hydrogen reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(15): 3501.

[5] WANG H, YI G, YE J, et al. Intensification of hydrogen absorption process in metal hydride devices with novel corrugated fins: a validated numerical study[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 926: 166759.

[6] WANG D, WANG Y, WANG F, et al. Optimal design of disc mini-channel metal hydride reactor with high hydrogen storage efficiency[J]. Applied Energy, 2022, 308(C): 118389.

[7] EISAPOUR H, NAGHIZADEH A, EISAPOUR M, et al. Optimal design of a metal hydride hydrogen storage bed using a helical coil heat exchanger along with a central return tube during the absorption process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(27): 14478.

[8] MENG X, WU Z, BAO Z, et al. Performance simulation and experimental confirmation of a mini-channel metal hydrides reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(35): 15242.

[9] BAI X, YANG W, TANG X, et al. Parametric optimization of coupled fin-metal foam metal hydride bed towards enhanced hydrogen absorption performance of metal hydride hydrogen storage device[J]. Energy, 2022, 243: 123044.

[10] PANDEY V, KRISHNA K, MAIYA P. Numerical modelling and heat transfer optimization of large-scale multi-tubular metal hydride reactors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(42): 16020.

[11] CHAISE A, MARTY P, RANGO de P, et al. A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during hydrogen absorption in a hydride reactor[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009, 52(19): 4564.

[12] BAO Z. Performance investigation and optimization of metal hydride reactors for high temperature thermochemical heat storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(16): 5664.

[13] WANG W, WANG M, WANG J, et al. Numerical study on hydrogen desorption performance of a new MgH_2 solid-state hydrogen storage device[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 86: 530-541.

[14] CHAISE A, RANGO DE P, MARTY P, et al. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(12): 6311.

[15] SINGH A, MAIYA M P, MURTHY S S. Performance of a solid state hydrogen storage device with finned tube heat exchanger[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(43): 26855.

[16] CHUNG C A, LIN C S. Prediction of hydrogen desorption performance of Mg_2Ni hydride reactors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(23): 9409-9423.

[17] MELNICHUK M, SILIN N, PERETTI H A. Optimized heat transfer fin design for a metal-hydride hydrogen storage container[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(8): 3417.

[18] SEKHAR B S, LOTOTSKYY M, KOLESNIKOV A, et al. Performance analysis of cylindrical metal hydride beds with various heat exchange options[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 645(S1): S89.

[19] YANG S, TAO W. Heat transfer theory[M]. 北京:中国高等教育出版社,1998.

(责任编辑:师宝萍)

等离子体改性催化氧化低浓度甲烷燃烧性能*

张小霞,金秋彤,房洪彬,龚志军
(内蒙古科技大学 能源与环境学院,内蒙古 包头 014010)

摘 要:乏风瓦斯中甲烷浓度仅为0.10%~1.00%,传统催化燃烧技术需600 ℃以上高温。针对低浓度甲烷催化燃烧的技术瓶颈,采用等离子体改性技术制备Cu基催化剂。设置放电电压50~200 V、放电频率200~800 Hz、处理时间10~30 min、氧气空速15~30 mL·min^{-1}·g^{-1},优化等离子体改性工艺。结果表明:改性后的Cu基催化剂较未改性样品T_{10}降低22 ℃、T_{50}降低21 ℃、T_{90}降至442 ℃,较未改性样品降低49 ℃,实现了低浓度甲烷的低温高效催化燃烧。等离子体中含有大量高能电子、离子和中性粒子,这些粒子经过物理轰击与化学刻蚀作用,使CuO晶粒细化至7.66 nm,比表面积提升13.56%,同时诱导$Cu^{2+}\rightarrow Cu^{+}$还原与$Mn^{3+}\rightarrow Mn^{4+}$氧化,增加活性氧物种数量。

关键词:等离子体;催化剂;低浓度甲烷;催化燃烧;改性
中图分类号:TK16 **文献标识码**:A
文章编号:2095-2295(2026)03-0198-07 **DOI**:10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.02.014

Combustion performance of plasma modified catalytic oxidation of low concentration methane

ZHANG Xiaoxia, JIN Qiutong, FANG Hongbin, GONG Zhijun
(School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: The methane concentration in ventilation air methane is only 0.1%~1.0%, and the traditional catalytic combustion technology requires high temperature above 600 ℃. In view of the technical bottleneck of catalytic combustion of low concentration methane, Cu-based catalysts were prepared by plasma modification technology. The plasma modification process was optimized by setting the discharge voltage of 50~200 V, the discharge frequency of 200~800 Hz, the treatment time of 10~30 min, the oxygen space velocity of 15~30 mL·min^{-1}·g^{-1}. The results show that the modified Cu-based catalyst is 22 ℃ lower than that of the unmodified sample T_{10}, T_{50} is 21 ℃ lower, T_{90} is 442 ℃ lower, 49 ℃ lower than that of the unmodified sample, and the low-temperature and high-efficiency catalytic combustion of low-concentration methane is realized. The plasma contains a large number of high-energy electrons, ions and neutral particles. These particles refine CuO grains to 7.66 nm and increase the specific surface area by 13.56% through physical bombardment and chemical etching. At the same time, they induce $Cu^{2+}\rightarrow Cu^{+}$reduction and $Mn^{3+}\rightarrow Mn^{4+}$oxidation, increasing the number of reactive oxygen species.
Key words: plasma; catalyst; low-concentration methane; catalytic combustion;modification

甲烷是全球第二大温室气体,占全球温室气体排放量的19%,煤矿开采行业会产生大量的低浓度甲烷,且矿井乏风中的甲烷典型平均浓度在0.50~0.75%之间[1]。催化氧化技术是处理矿井乏风的有效技术手段[2-4],其中过渡金属元素具有优异的氧化还原能力且价格低廉[5]。活性组分和载体是影响催

* **项目基金**:国家自然科学基金委员会地区科学基金(22068029);内蒙古自治区自然科学基金(2022QN05015)。
作者简介:张小霞,女,硕士研究生。
通讯作者:龚志军,男,副教授,E-mail:gongzj77@163.com
收稿日期:2026-03-05

化剂活性的主要因素[6],常见的载体有Al_2O_3[7-8]、SnO_2[9-12]、ZrO_2[13-14]、SnO_2[15-16]和Co_3O_4[17-18]等。VARBAR等[19]通过研究发现5%Mn-20%Ni/$MgAl_2O_4$催化剂可将甲烷T_{90}降至480 ℃,但仍需降低反应温度。甲烷具有稳定的结构,需要反应温度达到600 ℃以上才能转化,传统的催化氧化技术y易产生较高的能量成本,因此采用等离子体改性技术可提高催化剂的活性。近年来在催化剂合成与改性领域逐渐受到重视并得到应用[20]。LONG等[21]利用等离子体改性技术发现改性催化剂具有更好的物理结构。GUO等[22]通过等离子体去除碳模板并制备介孔氧化锆,发现具有更好的晶型结构及催化活性。孙禾等[23]采用DBD等离子体处理催化剂。目前,关于等离子体改性多元复合氧化物催化剂的研究较少且缺乏对改性工艺参数与催化性能构效关系的系统分析。这些不足限制了等离子体改性技术在低浓度甲烷催化燃烧中的应用,因此需要开展针对多元复合氧化物催化剂的等离子体改性研究,揭示构效关系与作用机制,为高效催化剂的制备提供理论依据。其研究成果可直接应用于煤矿乏风瓦斯的资源化利用,降低温室气体排放,提高煤矿安全生产水平,并带来一定的环境效益与经济效益。

针对上述问题,以未改性Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3催化剂与等离子体改性Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3-P催化剂为研究对象,重点研究等离子体改性工艺参数对催化剂结构与催化性能的影响。通过表征分析与性能测试,揭示等离子体改性的作用机制,为低浓度甲烷的高效催化燃烧提供新途径。

1 研究方法

1.1 样品准备

在催化剂的制备与改性过程中,采用浸渍法制备催化剂,γ-Al_2O_3小球固定为6 g,将铜锰镍按照掺杂比设定为n(Cu):n(Mn):n(Ni)=1.0:0.5:0.1,按照设定好的配比取定量的硝酸铜、硝酸锰、硝酸镍并溶解在50 ml水中,磁力搅拌3 h,使载体和溶液均匀混合,然后超声震荡100 min,将振荡后的溶液放入烘箱中80 ℃烘干,取出干燥后的固体,冷却至室温后研磨,将研磨的样品放入马弗炉中500 ℃焙烧4 h,得到Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3催化剂。

实验采用等离子体改性技术制备催化剂:首先将经过浸渍、磁力搅拌、超声处理及干燥预处理后研磨所得的前驱体放于等离子体反应器中,改性气体选择氧气;将处理后的粉末放至马弗炉中500 ℃焙烧4 h后得到Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3-P催化剂。

1.2 催化剂表征

比表面积采用北京彼奥德仪器科技有限公司的比表面积孔径分析仪,XRD采用德国Bruker公司生产的D8 Advance型X射线衍射仪,利用德国ZEISS公司制造的Gemini 300型扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌进行观察与表征。

1.3 催化剂性能评价

实验设定温度范围为20~600 ℃,选用卧式管式炉,催化剂床层温度600 ℃(设定程序10 ℃·min^{-1}的升温速率将催化剂床层温度从常温升温到250 ℃,然后继续在此升温速率下升温至600 ℃,并且每升温50 ℃恒温5 min)。设置气体流量500 ml·zCH_4、21.0 vol%O_2及平衡气体N_2。首先,将混气箱的进气量与卧式管式炉的升温程序设定完毕;随后,记录升温程序启动时的甲烷浓度,将其标记为$(CH_4)_{in}$;接着,在石英管内装入3 g催化剂,将石英管置于卧式管式炉中,借助烟气分析仪的数据采集系统对出口气体进行实时检测与分析;待出口气体浓度达到稳定状态后,记录此时的CH_4浓度,记为$(CH_4)_{out}$,如式(1)所示,计算催化氧化中甲烷转化率:

$$X=\frac{(CH_4)_{in}-(CH_4)_{out}}{(CH_4)_{in}}\times 100\%. \quad (1)$$

式中:X为转化率,%;$(CH_4)_{in}$为甲烷进口浓度,%;$(CH_4)_{out}$为甲烷出口浓度,%。

2 结果与讨论

2.1 低温等离子体改性工艺参数对催化性能的影响

2.1.1 放电电压和放电频率的影响

将制备好的Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3前驱体装入等离子体反应器中进行改性,设置等离子体处理时间为30 min,氧气空速为30 mL·min^{-1}·g^{-1}、放电频率为800 Hz,研究放电电压对Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3催化剂的催化性能。由图1得到,当放电电压设定200 V时,所制备的催化剂展现出最佳的催化活性。相较于未改性的催化剂,T_{10}降低10 ℃、T_{50}降低13 ℃、T_{90}降低21 ℃。当电压过低(如50、100 V)时,等离子体的能量不足,无法有效刻蚀催化剂表面,难以生成足够的活性位点,同时也无法有效改善活性组分的分散度。电压过高(如超过200 V)时,过高的等离子体能量会导致催化剂表面过度刻蚀,破坏载体γ

$-Al_2O_3$的结构完整性，同时可能导致活性组分发生烧结团聚，反而降低催化剂的活性。

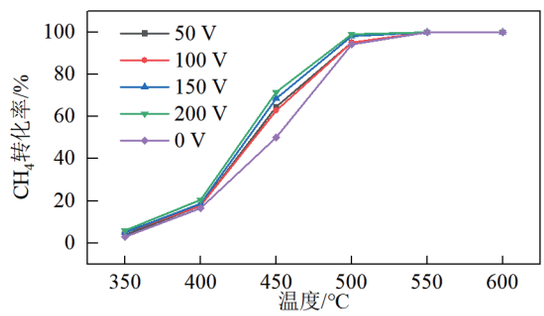


图1 放电电压对催化剂性能的影响

Fig.1 Effect of discharge voltage on catalyst performance

研究放电频率对Cu-Mn-Ni/$\gamma-Al_2O_3$催化剂性能影响，在放电电压为200 V、氧气空速为30 mL·min^{-1}·g^{-1}、等离子体处理时间30 min的条件下，进行放电频率为200、400、600和800 Hz的实验。根据图2得出，在800 Hz时T_{90}为470 ℃，相较于未改性的催化剂降低21 ℃。实验发现，电压增大、催化剂的活性性能越好。分析其原因，800 Hz放电频率下的最优活性源于高频等离子体的强刻蚀效应与均匀活化作用。一方面，高频高能粒子能更充分地刻蚀载体表面，形成均一的介孔结构；另一方面，高频放电产生的高密度活性物种可更均匀地分散金属前驱体，促进高价态活性物种的生成。

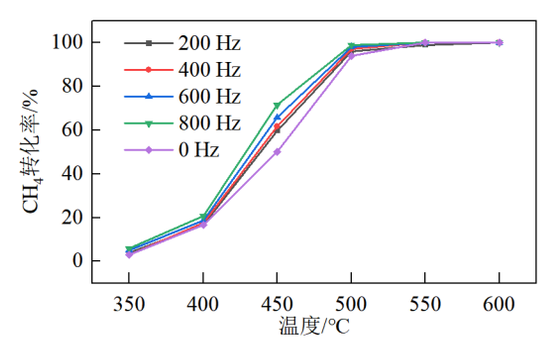


图2 放电频率对催化剂性能的影响

Fig. 2 Effect of discharge frequency on catalyst performance

2.1.2 等离子体处理时间的影响

在放电电压设定为200 V、放电频率控制为800 Hz、氧气空速为30 mL·min^{-1}·g^{-1}的固定条件下，分别对样品进行10、20、30及40 min的等离子体处理。探究等离子体处理时间对催化剂Cu-Mn-Ni性能的影响，并开展相关实验。结果如图3所示，改性后T_{10}=388 ℃、T_{50}=437 ℃、T_{90}=476 ℃，相较于未改性的催化剂T_{90}降低21 ℃，通过实验发现处理时间为30 min时，可表现出良好的性能，该条件下催化剂在低温区转化率最高，且实现高转化所需的温度最低。而当处理时间超过30 min或不足30 min时，催化剂的催化活性较差。

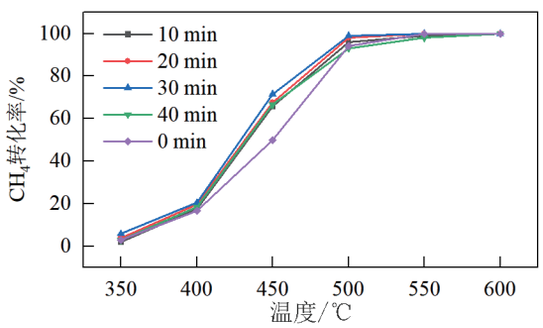


图3 等离子体处理时间对催化剂性能的影响

Fig.3 Effect of plasma treatment time on catalyst performance

2.1.3 气体空速的影响

当改性工况放电电压为200 V、放电频率为800 Hz、等离子体处理时间为30 min时，通过调节氧气空速，分别设定为15、20、25及30 mL·min^{-1}·g^{-1}时，探究气体空速对等离子体改性催化剂活性的影响。结果如图4，当氧气空速为15 mL·min^{-1}·g^{-1}时，催化剂具有最佳的催化活性，T_{10}降低22 ℃，T_{50}降低21 ℃，T_{90}降至442 ℃达到90%，较未改性的Cu-Mn-Ni/$\gamma-Al_2O_3$催化剂T_{90}降低49 ℃。当氧气空速为15 mL·min^{-1}·g^{-1}时，催化剂比表面积达116.48 m^2·g^{-1}，CuO晶粒细化至7.66 nm，活性位点数量增加，因此催化性能最优。低空速保障等离子体生成的高浓度活性物种与催化剂充分接触，最大化活性组分分散度、优化价态分子，实现催化效果最优。

2.2 催化剂的表征及结构—性能关系分析

2.2.1 SEM和BET的表征

图5为催化剂改性前后在10 000倍扫描电镜下的形貌。用扫描电镜对Cu-Mn-Ni/$\gamma-Al_2O_3$催化剂及Cu-Mn-Ni/$\gamma-Al_2O_3$-P催化剂的表面形貌进行表征。改性前呈现片状团聚结构，颗粒尺寸较大且堆叠紧密，表面相对平整，孔隙较少，改性后的颗粒明显分散化，团聚现象减弱，表面出现大量疏散的微小颗粒与孔洞结构，表面开放孔隙的增加让甲烷更容易扩散到催化剂内部活性位点。等离子体改性后的催化剂颗粒尺寸明显减少，分布更均匀。颗粒表面出现

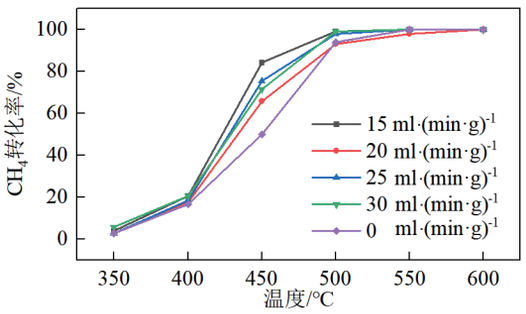


图4 气体空速对催化剂性能的影响

Fig. 4 Effect of gas space velocity on catalysts performance

更多凹凸和细小颗粒，说明表面被活化。细小颗粒分布在载体表面，增加活性位点数量和可及性。

等离子体中的高能粒子对催化剂表面产生物理轰击，导致颗粒细化，表面粗糙化，增加了比表面积，暴露出新鲜的活性位点。等离子体中含有大量高能电子、离子和中性粒子，这些粒子以极高的速度撞击催化剂表面的团聚颗粒，产生机械冲击力，等离子体的瞬时高温效应会使颗粒表面局部熔化，降低颗粒的表面能，避免解离后的小颗粒再次团聚，最终实现CuO活性组分在载体表面的均匀分散。这意味着等离子体处理可使大粒径的Cu-Mn-Ni裂解为更小粒径的催化剂，暴露出更多的活性位点。

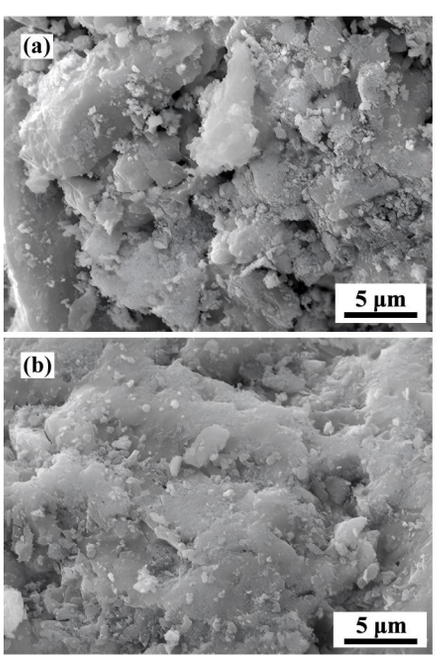


图5 改性前后催化剂的SEM图

Fig. 5 SEM images of catalysts before and after modification

(a)Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3-P;(b)Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3.

为了探究等离子体改性工艺对催化剂比表面积的影响，实验分别对等离子体改性前后的Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3催化剂进行了BET比表面积测试，以获取并系统比较两者的比表面积数据。图6为催化剂的N_2吸脱附等温线，等离子体改性前后的催化剂均表现出典型的第Ⅳ型等温线特征，这一结果表明两种催化剂均具有良好的介孔结构。进一步观察发现，等离子体处理后的催化剂氮气吸附量明显上升，这一现象说明其孔容得到了提升。

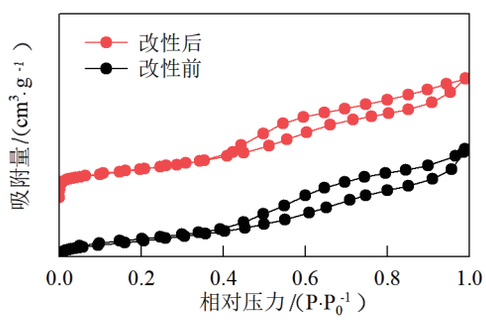


图6 催化剂N_2吸脱附等温线

Fig. 6 N_2 adsorption isothermof catalysts

图7为等离子体改性前后催化剂的孔径分布图，等离子体改性前后的催化剂孔径在介孔3~8 nm均有孔分布，表明等离子体改性前后的催化剂均存在多级孔结构，部分孔径的存在可有效促进反应物的有效扩散和减少积累的内部压力。

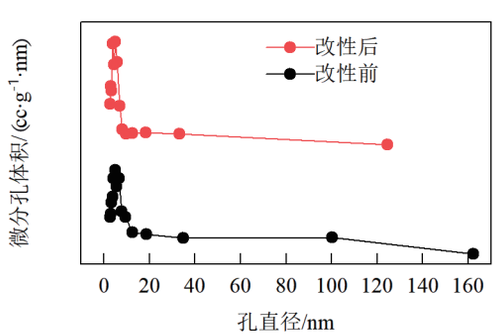


图7 催化剂的孔径分布曲线

Fig. 7 Pore size distribution curve of catalysts

根据表1数据对比分析，等离子体改性后的催化剂比表面积达116.48 $m^2 \cdot g^{-1}$，相较于未改性催化剂的102.57 $m^2 \cdot g^{-1}$有明显提升，比表面积越大，活性位点越多，越有利于甲烷的吸附和反应。改性后比表面积显著增加，说明活性组分分散性更好，提供了更

多的反应界面，有助于提高催化剂的催化活性。该变化的主要原因在于，等离子体的高能作用在减少催化剂颗粒的团聚现象的同时，又增加了表面的粗糙度，进而使催化剂表面积增大。而比表面积的增大可以为催化反应提供更多的活性位点，起到促进作用。究其原因，在等离子体处理过程中会对催化剂表面产生刻蚀效果，不仅能疏通孔道结构，还能抑制颗粒团聚，最终增加了孔隙的有效容纳空间。

表1　铜锰镍催化剂比表面积及孔结构参数

Table 1　Specific surface area and pore structure parameters of copper-manganese-nickel catalyst

样品名称	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/($cc \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3-P	116.48	0.25	3.75
Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3	102.57	0.23	3.41

2.2.2　XRD表征

图8呈现的是催化剂在等离子体改性前后的XRD图谱。图中(a)和(b)两条谱线分别是等离子体改性制备和常规制备的样品。从图中可观察到，改性前与改性后的催化剂，存在Al_2O_3、CuO、MnO_2、NiO等物相的特征衍射峰。但改性后有$CuAl_2O_4$尖晶石型复合氧化物的形成，提升了催化剂的活性、选择性与稳定性。

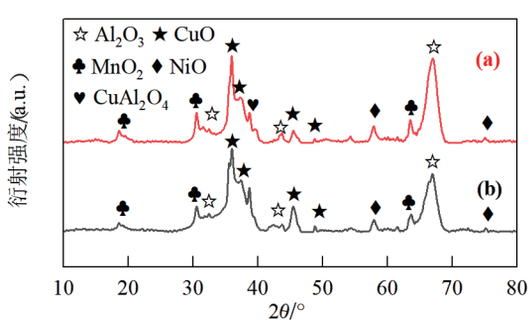


图8　改性前后催化剂的XRD图

Fig. 8　XRD patterns of catalysts before and after modification

(a)Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3-P；(b)Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3。

根据Scherrer公式，进一步计算催化剂中CuO的平均晶粒尺寸。等离子体改性前的CuO的平均晶粒尺寸为8.12 nm，等离子体改性后的为7.66 nm。晶粒尺寸越小，比表面积越大，单位质量催化剂暴露的活性位点越多。如图9所示，对于CuO而言，晶粒细化意味着更多的Cu原子处于表面或界面，有利于甲烷的吸附与活化。小晶粒有利于活性组分在载体表面的均匀分散，减少团聚，提高活性位点的可及性，这与BET数据(比表面积增加)和SEM图像(颗粒细化)一致。改性后衍射峰强度略有降低，半高宽略有增加，表明改性后的Cu物种在催化剂表面分散程度更优，结晶度更低，可附着的活性位点更多。等离子体中的高能电子、离子会对CuO晶粒产生刻蚀、冲击作用，抑制晶粒生长与团聚，使CuO晶粒细化至纳米尺度，进而提高催化剂的活性。基于上述现象可推断，等离子体处理促进了CuO等金属组分在催化剂表面的分散，对催化活性的提升具有积极作用。

2.2.3　XPS表征

为获取催化剂表面化学物种的特征信息，明确其表层元素组成与化学状态，如表2所示，对催化剂开展XPS表征分析，最终得到对应的XPS谱图及表层元素分布数据。为了得到等离子体改性对样品的表面组成的影响，进行了XPS表征，Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3-P样品上Cu原子组分为9.44%，是Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3样品的1.13倍，表明等离子体处理使Cu向表面富集。

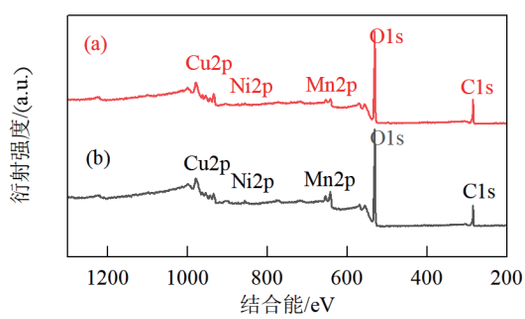


图9　改性前后催化剂的XPS全谱图

Fig. 9　XPS full spectrum of the catalyst before and after modification

(a)Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3-P；(b)Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3。

表2　催化剂表层元素XPS分析

Table 2　XPS analysis of catalyst surface elements

催化剂	表层元素含量/%			
	C	Cu	Mn	Ni
Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3-P	78.66	9.44	9.39	2.52
Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3	71.51	8.39	17.12	2.98

图10表示运用XPS对等离子体改性前后的催化剂上Cu的化学形态进行分析。由图可知，等离子

体改性的催化剂在933.67和953.38 eV附近有Cu^{2+}物种的特征峰，930.61 eV结合能处是Cu^{+}的特征峰。等离子体未改性的催化剂在934.11和954.02 eV附近有Cu^{2+}物种的特征峰，930.78 eV结合能处是Cu^{+}的特征峰。改性后Cu 2p结合能降低，Cu^{+}的特征峰强度显著提升，同时Cu^{2+}的卫星峰减弱，说明等离子体诱导了$Cu^{2+}\rightarrow Cu^{+}$的还原，表面低价Cu物种（$Cu^{+}$）占比增加，有利于提升催化活性。

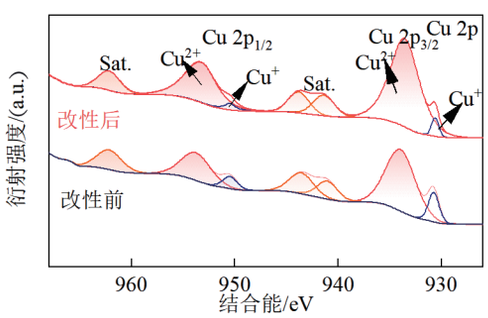


图10 改性前后催化剂的XPS谱图 Cu 2p

Fig. 10 XPS spectra of catalysts before and after modification Cu 2p

图11是等离子体改性前后催化剂的Mn 2p XPS谱图，改性前Mn以Mn^{3+}为主，Mn $2p_{1/2}$特征峰在653.77 eV，改性后在644.43 eV附近有Mn^{4+}物种的特征峰，强度增强，说明等离子体促进$Mn^{3+}\rightarrow Mn^{4+}$的氧化，表面高价Mn物种（$Mn^{4+}$）占比提升，提供更多的活性氧，增强催化剂的氧化能力。基于上述分析，等离子体的高能粒子轰击与活性物种作用，使催化剂中Cu 2p结合能降低，Cu周围电子云密度升高，驱动Cu物种由高价Cu^{2+}向低价Cu^{+}还原，显著提升表面高活性Cu^{+}位点占比，进而提高催化活性。

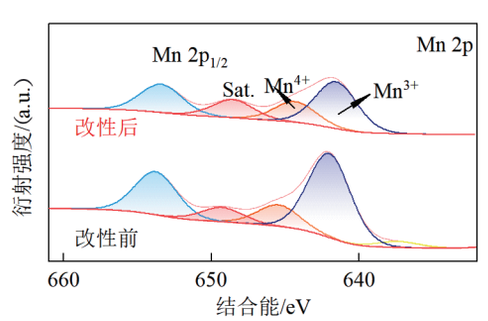


图11 改性前后催化剂的XPS谱图 Mn 2p

Fig.11 XPS spectra of catalysts before and after modification Mn 2p

3 结论

针对煤矿乏风瓦斯中低浓度甲烷催化燃烧效率低的关键问题，采用等离子体改性技术对Cu-Mn-Ni/γ-Al_2O_3催化剂进行处理，系统考察了改性工艺参数对催化剂结构与性能的影响。

1）最优改性参数，在放电电压为200 V、处理时间为30 min、氧气空速为15 mL·(min·g)$^{-1}$条件下，催化剂起活温度T_{90}降至442 ℃，较未改性样品降低49 ℃。实现了低浓度甲烷的低温高效催化燃烧，解决了研究问题。

2）机理分析表明，等离子体处理通过物理轰击和化学刻蚀作用，细化了晶粒尺寸、提升了比表面积，并诱导了活性离子价态变化，增加了活性氧物种数量，从而显著增强了催化活性。

3）等离子体改性为低浓度甲烷的高效低温催化燃烧提供了新的技术途径，也为多元复合氧化物催化剂的改性研究提供了理论依据。

4）实验仅在实验室条件下进行，未考虑实际气体中杂质的影响，也未开展催化剂稳定性测试及改性动态过程研究。未来需开展原位实验评估杂质影响，进行长期稳定性测试，并采用原位表征技术揭示改性机理，以推动该技术的实际应用。

参考文献：

[1] ZHANG Y X, DOROODCHI E, MOGHTADERI B, et al. Hydrogen production from ventilation air methane in a dual-loop chemical looping process[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(5):4372.

[2] 朱丽华，徐锋，崔宝君，等.低温等离子体改性CuO/ZrO_2催化剂上乏风瓦斯催化燃烧性能[J].煤炭学报，2017，42(S2):391.

[3] 朱丽华，徐锋，高宏亮，等.等离子体改性对CuO/ZrO_2催化乏风瓦斯燃烧的影响[J].黑龙江科技大学学报，2017，27(4):443.

[4] 刘文革，郭德勇，徐鑫，等. 新型铜锰复合通风瓦斯甲烷氧化催化剂制备与活性研究[J]. 中国矿业大学学报，2014，43(5):887.

[5] 张兰天，赵然，安想，等.Fe修饰酸改性稀土精矿催化剂的NH_3-SCR性能研究[J]. 内蒙古科技大学学报，2023，42(2):149.

[6] YIN F F, NIE B S, WEI Y Y, et al. Co-production system based on lean methane and biogas for power generation in coal mines[J]. Atmosphere, 2022, 13(5): 803.

[7] 李红,冯丰,杜君臣,等. Pd/Al_2O_3甲烷燃烧催化剂研究进展[J]. 贵金属,2020,41(2):66.

[8] GAO D N, ZHANG C X, WANG S, et al. Catalytic activity of Pd/Al_2O_3 toward the combustion of methane[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(15): 2583.

[9] LI L, XUE S T, WEI M J, et al. Ultrafine Pd species anchored on porous CeO_2 nanobundles as a highly efficient catalyst for methane oxidation[J]. Applied Surface Science, 2022, 599: 153909.

[10] XIAO L H, SUN K P, XYX X L, et al. Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO_2prepared by deposition-precipitation method[J]. Catalysis Communications, 2005, 6(12): 796.

[11] HOFFMANN M, KREFT S, GEORGI G, et al. Improved catalytic methane combustion of Pd/CeO_2 catalysts via porous glass integration[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2015, 179: 313.

[12] WANG N F, LI S Q, ZONG Y C, et al. Sintering inhibition of flame-made Pd/CeO_2 nanocatalyst for low-temperature methane combustion[J]. Journal of Aerosol Science, 2017, 105: 64.

[13] WU Y, CHEN J J, HU W, et al. Phase transformation and oxygen vacancies in Pd/ZrO_2 for complete methane oxidation under lean conditions[J]. Journal of Catalysis, 2019, 377: 565.

[14] HONG E, KIM C S, LIM D H, et al. Catalytic methane combustion over Pd/ZrO_2 catalysts: Effects of crystalline structure and textural properties[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2018, 232:544.

[15] SEKIZAWA K, WIDJAJA H, MAEDA S, et al. Low temperature oxidation of methane over Pd/SnO_2 catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 200(1): 211.

[16] ZHAO Z Y, WANG B W, MA J, et al. Catalytic combustion of methane over Pd/SnO_2 catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis,2017, 38(8): 1322.

[17] YANG N T, NI S L, SUN Y H, et al. A facial strategy to synthesize Pd/Co_3O_4 nanosheets with enhanced performance for methane catalytic oxidation[J]. Molecular Catalysis, 2018, 452: 28.

[18] SHEN J, HAYES R E, SEMAGINA N. On the contribution of oxygen from Co_3O_4 to the Pd-catalyzed methane combustion [J]. Catalysis Today, 2021, 360: 435.

[19] VARBAR M, ALAVI S M , REZAEI M, et al. Lean methane catalytic combustion over the mesoporous MnOx-Ni/$MgAl_2O_4$catalysts: Effects of Mnloading[J]. International Journal of Hydrogen Energy , 2022, 47(94): 39829.

[20] 张佳瑾,李建伟,朱吉钦,等.助剂对Cu-Mn复合氧化物整体式催化剂催化低浓度甲烷燃烧反应性能的影响[J].催化学报,2011,32(8):1380.

[21] LONG H L, XYX Y, ZHANG X Q, et al. Ni-Co/Mg-Al Catalyst Derived from Hydrotalcite-Like Compound Prepared by Plasma for Dry Reforming of Methane[J]. Journal of Energy Chemistry,2013(5):62.

[22] GUO Q T, WITH P, LIU Y, et al.Carbon Template Removal by Dielectric-Barrier Discharge Plasma for the Preparation of Zirconia[J].Catalysis Today,2013,211:156.

[23] 孙禾,刘诗鑫,于学华,等.低温等离子体改性$LaCoO_3$催化剂去除炭烟颗粒的催化性能[J].工业催化,2018,26(11):44.

(责任编辑:祁鑫)